

ACTA

LITTERARUM AC SCIENTIARUM
REGIAE UNIVERSITATIS HUNGARICAE FRANCISCO-IOSEPHINAE

ACTA

CHEMICA, MINERALOGICA ET PHYSICA

TOM. VI. FASC. 1.

A M. KIR. FERENCZ JÓZSEF-TUDOMÁNYEGYETEM ÉS A ROTHERMERE ALAP
TÁMOGATÁSÁVAL KIADJA.

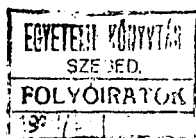
A M. KIR. FERENCZ JÓZSEF-TUDOMÁNYEGYETEM
BARÁTAINAK EGYESÜLETE

1937. JULIUS



S Z E G E D

1937



P 7.—

ACTA
LITTERARUM AC SCIERTIARUM
REGIAE UNIVERSITATIS HUNGARICAE FRANCISCO-IOSEPHINAE

SECTIO SCIENTIARUM NATURALIUM

ACTA
CHEMICA, MINERALOGICA et PHYSICA

Tomus VI.
Kötet



fasc. 1.
füzet

REDIGUNT:

P. FRÖHLICH, S. de SZENTPÉTERY et Á. de KISS

A M. KIR. FERENCZ JÓZSEF-TUDOMÁNYEGYETEM

TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEI

TERMÉSZETTUDOMÁNYI SZAKOSZTÁLY
ÁSVÁNYTANI-, CHEMIAI-, PHYSIKAI KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTIK:

Dr. FRÖHLICH PÁL, Dr. SZENTPÉTERY ZSIGMOND, és Dr. KISS ÁRPÁD

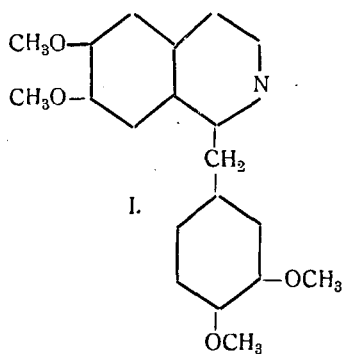
Arylecetsavak és spasmolytikus hatású isochinolin- származékok új synthesise.

Írta: FODOR GÁBOR.

Elméleti rész.

Az isochinolinvázas alkaloidák egyik jellemző képviselője a papaverin, amelyet kiváló spasmolytikus hatása miatt a gyógyászatban elterjedten alkalmaznak.

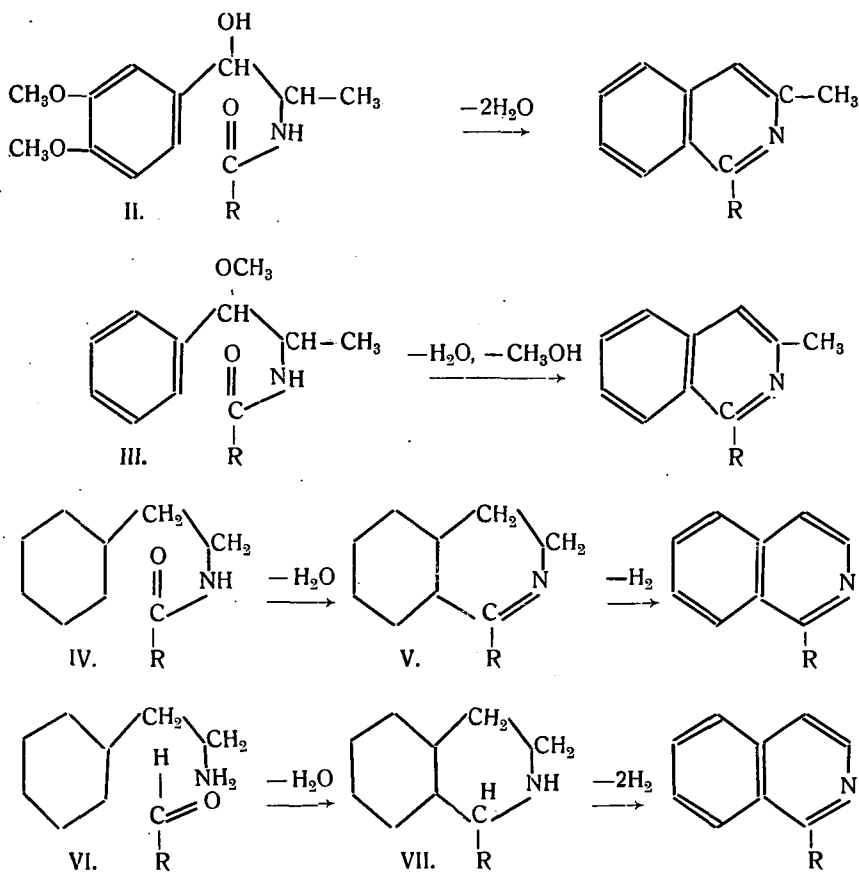
A papaverin szerkezetét *Goldschmidt* (1) lebontással, *Pictet* és *Gams* (2) pedig synthesissel igazolták. Vizsgálataik szerint a papaverin 1-homoveratryl, 6.7.-dimethoxyisochinolin. (I)



Mivel úgy a papaverin, mint az azzal közeli chemiai vonatkozásban álló isochinolinbázisok tudományos és gyógyászati szempontból egyaránt fontos vegyületeknek bizonyultak, csakhamar megindultak a vizsgálatok, amelyek papaverin-typusú isochinolinszármazékok racionális synthesisének megvalósítására törekedtek.

Elvileg két úton lehet papaverin-typusú isochinolinszármazékokhoz jutni. Az egyik úton aryl-alkanolaminek, (3) illetve

ezek aethereinek (4) acylezett származékait (pl. II. illetve III.) intramolekuláris vízlehasítással egy lépésben isochinolinbázissá alakítják. A másik eljárás mód aryl-alkylaminekből indul ki; vagy acylezett aryl-alkylamint (IV) zárunk dihydroisochinolinbázissá, (5) (V) amelyet azután dehydrogénezünk, vagy pedig aldehidekkel kondenzáljuk az aryl-alkylamint (VI.) tetrahydroisochinolinbázissá (VII.) s ezt dehydrogénezük. (6)



Az első synthesis-typus előnye, hogy dehydrogénezés nélkül egyenesen isochinolinbázishoz jut, hátránya, hogy az aryl-alkanolaminek, labilis voltuknál fogva, előállításuknál sok nehézséget okoznak.

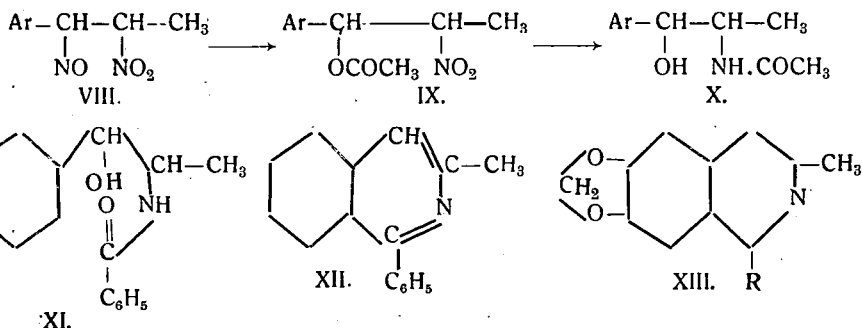
A második elvi út előnye az aryl-alkylaminek relatív stabilitása; hátránya, hogy dehydrogénezés útján vezet az

isochinolinszármazékokhoz, továbbá, hogy az aryl-alkylaminek racionális előállítása egyelőre megoldatlan feladat.

Mondhatjuk, hogy isochinolinbázisok racionális synthesisének előfeltételei: 1. racionális alkanolamin synthesis, 2. racionális arylecetsav-synthesis.

Az első feltétel teljesítésére *Bruckner* (7) és munkatársai új eljárást dolgoztak ki, amelynek alapján acetylezett aryl-propanolaminek racionális előállítását megoldották, egyben pedig lehetővé tették 3-methyl-isochinolinbázisok egyszerű felépítését.

Bruckner propenylláncú phenolaetherek ψ -nitrositjeiből (VIII) α -aryl α -acetoxy- β -nitropropanon (IX) keresztül elektrolytos redukcióval kitűnő termeléssel kidolgozta α -aryl- β -N-acetylamino-propanolok (X) előállítását, amelyeket *Vinkler* (8) savas desacetylezéssel és oldatban Schotten-Baumann szerint történt benzoylezéssel α -aryl- β -N-benzoylamino-propa-nollá alakított át (XI. típus), majd ebből intramolekuláris vízlehasítással a 3-methylisochinolin-1-phenyl származékához jutott (XII. típus). Ezzel egyrészt elkerülte az érzékeny aminoalkohol



izolálását, másrészt megmutatta az elvi útát, amelyen keresztül 3-methylisochinolinekhez eljuthatunk. Ezen az úton *Bruckner* és *Krámlí* (9) az isosafrol származékaiból kiindulva, számos, a Merck-gyár szabadalmát képező spasmolytikus hatású 1-aryl — (illetve homoaryl) — 3-methyl-6.7-methylenedioxyisochinolinszármazék (XIII) racionális synthesisét valósította meg.

Célom az volt, hogy e két kutató vizsgálatait az isomethyleugenol származékaira is kiterjesszem s ilyen módon több, a papaverinnel egészen közeli vonatkozásban álló, vagy azzal isomer isochinolinszármazék racionális synthesisét ki-

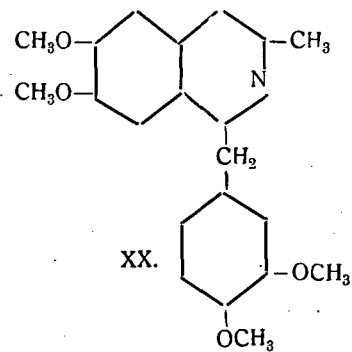
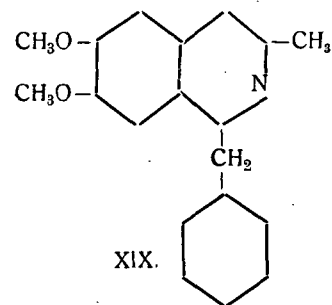
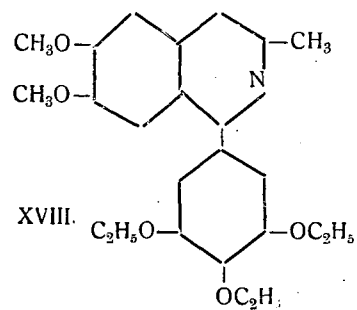
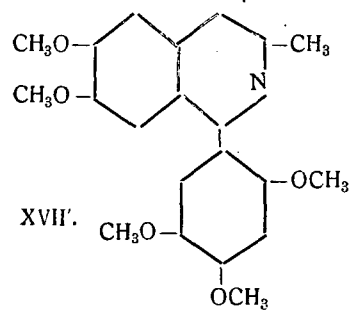
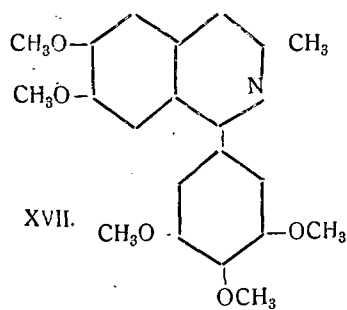
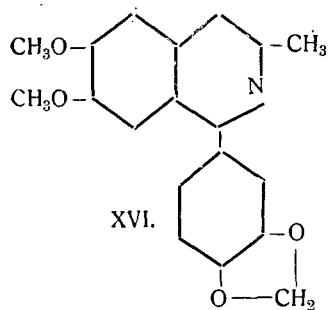
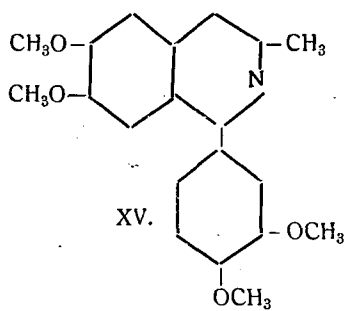
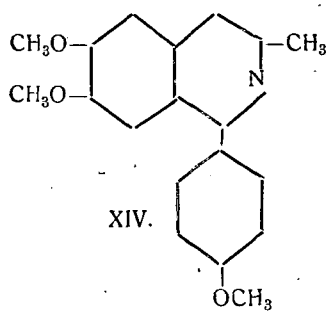
dolgozzam. Mindenekelőtt a *Bruckner*-féle alkanolamin-synthesist kellett a methyl-isoeugenol esetén is nagyobb anyagemennyiségekre alkalmaznom.

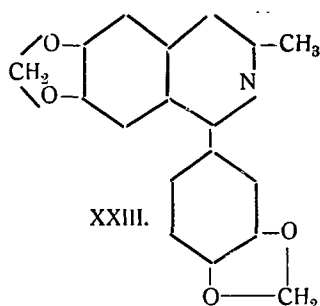
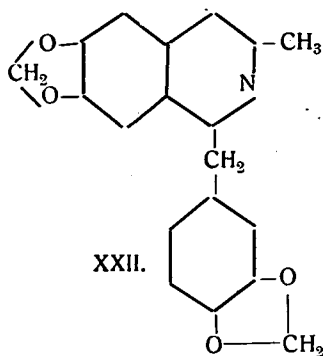
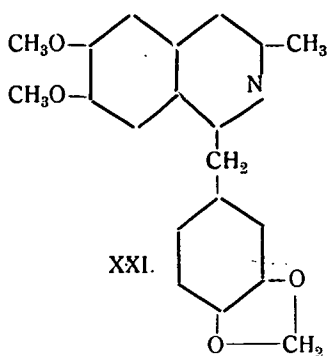
Sikerült egyszerre 350 gr isomethyleugenol ψ -nitrositet (VIII. typus) ecetsavanhydrid segélyével orthophosphorsav jelenlétében csaknem quantitative α -3.4-dimethoxy-phenyl- α -acetoxyl- β -nitropropanná (IX. typus) alakítanom, ennek elektrolytos redukciójával pedig ugyancsak jó termeléssel eljutottam az α -3.4-dimethoxy-phenyl- β -N-acetylaminopropanolhoz (X. typus). Ez utóbbinak kénsavval történt desacetylezése után vizes, enyhén lúgos közegben különböző alkoxybenzoyl- és alkoxyphenylacetylchloridokkal végeztem el a szabad aminopropanol acylezését.

Az acylezés kivitelével kapcsolatosan azt a megfigyelést tettem, hogy ha szobahőmérsékleten vittem be a savchlorid benzolos oldatát az acylezendő aminopropanol oldatába, általában meglehetősen rossz termeléssel, nehezen kristályosodó és gyantával szennyezett acylamint kaptam, míg 40—50° között pár perc alatt igen tiszta és nagymennyiségű acylezett származék kristályosodott ki a reakciós elegyből. Ezt a tényt a kísérleti részben számadatokkal is alátámasztom.

Az acylezett származék intramolekuláris kondenzációját az alkoxyphenacetylszármazékoknál toluolos, az alkoxybenzoylszármazékoknál xylolos közegben végeztem. Az isosafrol származékok gyűrűzárásánál *Bruckner* és *Krámlí* (9) azt észlelték, hogy a benzyl-isochinolinek enyhébb behatásra, könnyebben képződnek, mint a megfelelő phenylisochinolinek. Ezzel szemben úgy tapasztaltam, hogy az isomethyleugenolból levezethető acylaminekből a phenyl-isochinolinek képződése maximálisan 10 percet vesz igénybe, míg a benzyl-isochinolinek 30—60 perc alatt képződnek. A keletkezett isochinolinbázisokat igen jól kristályosodó chlorhydrátjaik alakjában izoláltam, melyekből a szabad bázisok lúggal könnyen felszabadíthatók.

Ilyen módon eljutottam a következő 1-aryl, ill. homoaryl-3-methyl-6.7-dimethoxy-isochinolinbázisokhoz: 1-anisyl-, (XIV), 1-veratryl- (XV), 1-piperonyl- (XVI), 1-trimethylgallyl- (XVII), 1-asaryl- (XVII'), 1-triaethylgallyl- (XVIII), 1-benzyl- (XIX), 1-homoveratryl- (XX) és az 1-homopiperonyl-3-methyl-6.7-dimethoxyisochinolinhez (XXI).





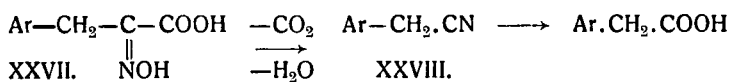
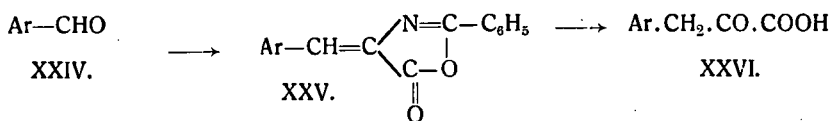
A multban kizárólag a substituált benzylisochinolineket hitték hatékony spasmolyticumoknak, mert chemiailag ezek állanak a papaverinhez legközelebb. Újabban megállapították; hogy a physiologiai hatás nemcsak a chemiai szerkezettel, hanem bizonyos fizikai tulajdonságokkal is kapcsolatban van. Pl. aránylag eltérő szerkezetű, de azonos molekulaszúlyú vegyületek azonos physiologiai hatást fejtenek ki. Minthogy a benzylisochinolinek felépítéséhez szükséges arylecetsavak nehezen hozzáférhetők, míg az alkoxybenzoesavakat könnyű előállítani, igyekeztek a substituált benzylgyök helyébe substituált phenylgyököt bevinni, s hogy a molekulaszúly azonos maradjon, a methylenhid helyett az isochinolinváz 3-as számú szénatomján methylcsoportot tartalmazó vegyületeket állítottak elő. A Merck-gyár szabadalmazott spasmolyticumai (pl. Eupaverin (XXII) Neupaverin (XXIII)) részben ilyen 3-methyl-isochinolin-származékok. Ez a tény nagy jelentőséget kölcsönöz a 3-methyl-isochinolin származékainak. (11)

Az általam felépített isochinolinbázisok közül ezek szerint elsősorban a papaverinnel isomer 1-veratryl-3-methyl-6.7.-

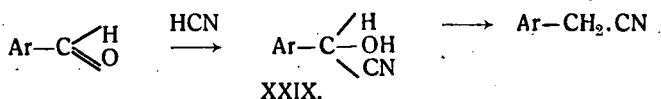
dimethoxyisochinolin (XV) jelentős. Érdekes annak vizsgálata, hogy milyen eltolódást idéz elő a spasmolytikus hatásban a methoxyl-csoportok száma, továbbá, hogy pl. két isomer penta-methoxy-isochinolin physiologiai hatása eltérő-e vagy azonos. Az általam készített új isochinolinbázisok lehetővé teszik ennek a kérdésnek physiologiai kísérletek alapján való tanulmányozását.

Papaverin típusú isochinolinbázisok előállításának racionalitása nemcsak az aryl-alkylaminek, illetőleg aryl-alkanolaminek készítmódjától függ, hanem a synthesishez szükséges másik komponens — vagyis az arylecetsav — készítmódjától is. Mivel ugyanis általában a benzylisochinolinek spasmolyticus hatása igen erős és kevésbé toxikusak, mint az arylisochinolinek, továbbra is fontos kérdés marad az arylecetsavak rationális synthesise.

Arylecetsavakat, helyesebben alkoxy-phenylecetsavakat csaknem minden esetben aromás aldehydekből építettek fel. A synthesisek két típusba oszthatók: 1. Az aromás aldehydből (XXIV) reaktív methylenecsoportot tartalmazó vegyülettel (pl. hippursav, rhodanin) nyert kondenzációs terméket (XXV) pyroszőlősavszármazékká (XXVI) alakították, majd ennek oximjéből (XXVII) egyidejű vízelvonással és decarboxylezéssel homosavnitrilt nyertek (XXVIII), amelyből az arylecetsav elszappanosítással könnyen előállítható. (10)



2. Az aromás aldehydből HCN additioval mandulasavszármazékot készítenek (XXIX), majd ezt redukálják homosavszármazékká. (12)



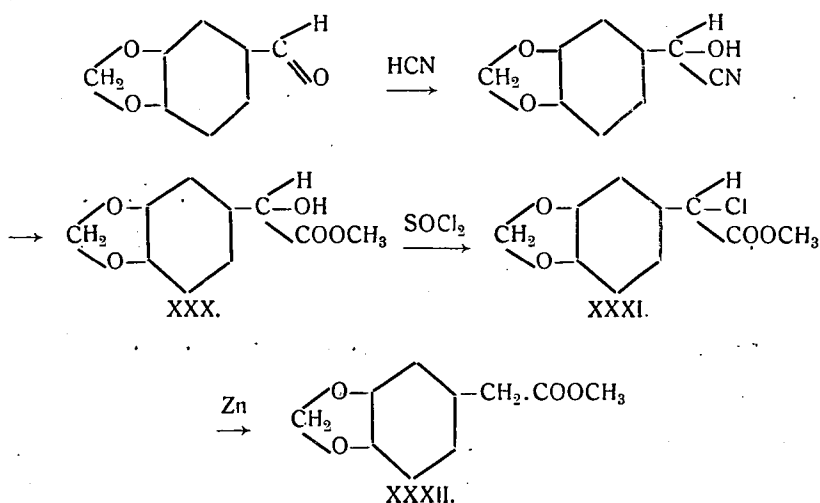
Teljesség kedvéért meg kell említenem egy acetoveratronból dimethylamin és kén hatására végbemenő synthesis is, (13) amelynek mechanizmusa egyelőre még ismeretlen, továbbá bizonyos diazoketonok (14) benzoeshomológgá történő átalakítását. Ez utóbbi útát következő séma szemlélteti:



Mindezen synthesisek közös hibája, hogy nem gazdaságos kiindulási anyagokkal, pl. hippursavval végezhetők el, továbbá, hogy átlag 4–6 fázisban mennek végbe, ami ugyancsak csökkenti a racionalitást, végül, hogy igen gyakran nem egyirányban haladó reakciókat alkalmaznak.

Feladatomból tűztem ki az arylecetsavakhoz vezető elvi útle rövidítését, illetve új, egyszerű elvi utak kidolgozását. Kísérleteimről a következőkben számolok be.

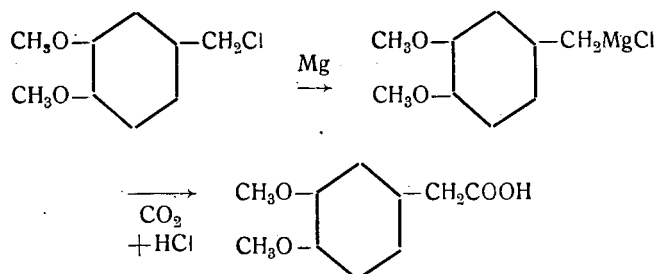
Legelőször a kétségkívül legjobb *Slotta-Haberland* synthesis (11) megjavítását kíséreltem meg. A *Slotta-Haberland* synthesis menetét a következő séma mutatja:



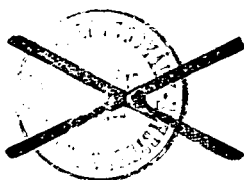
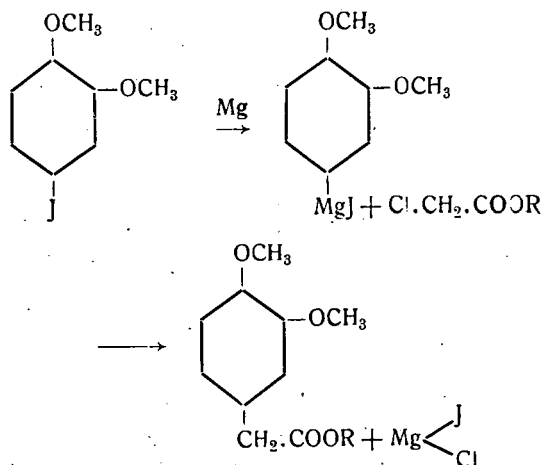
E synthesis hibája többek között az, hogy a methylenedioxyphenylchloreecetsavas methylester (XXXI) Zn-poros, acetonban végzett redukciójánál csak 30% homopipéronylsavmethylester (XXXII.) és mintegy 60% methylenedioxymandulasav-

methylester (XXX) keletkezik. Tervem az volt, hogy a chlor-
estert Mg-mal Grignard vegyületté alakítom, amely vízzel el-
bontva homosavestert szolgáltatna. A chlorester azonban nem
reagál Mg-mal.

Egy másik elgondolásom szerint a dimethoxybenzalde-
hydet vegyes Cannizzaro reakcióval (15) dimethoxybenzyl-
alkohollá redukáltam s az ebből készült homoveratrylchloridot,
bromidot és jodidot kíséreltem meg Grignard vegyületté átala-
kítani. Az ilyen típusú Grignard vegyület ugyanis CO₂-dal
könnyen volna homosavvá átalakítható:



Érdekes módon egyik dimethoxybenzylhaloid sem reagált Mg-al,
noha mindhárom vegyület igen mozgékony halogenatomot tar-
talmaz. Plauzibilis lett volna a könnyen nyerhető 4-jódverat-
rol Grignard vegyületét chloreccetsavszármazékkal reakcióba
vinni és így eljutni a homoveratrumsavhoz:



A jodveratrol azonban katalysatorok alkalmazásával (pl. methylmagnesiumjodid) aethyl- és isoamylaetheres közegben sem lépett Mg-mal reakcióba.

Megkísértem veratrolt a benzol analógiájára (16) diazoecetesterrel additios reakcióba vinni s a keletkező substituált norcaradiencarbonsavestert alkoxyphenylecetesterré alakítani. Kísérleteim eredménytelenek voltak, mert a veratrol nem reagál diazoecetsavval.

Ezekután allylláncú phenolaethereket kísértem meg oly módon oxydálni, hogy a kettős kötés helyzete rögzítve maradjon. E célból benzoepersavval és acetopersavval kísértem meg a methyleugenol oxydációját. Izoláltam egy olajos vegyületet, amely megfelelő tisztítás után végzett analysis tanúsága szerint nem a várt methyleugenoloxynak, hanem homoveratrumaldehydnek látszott. Minthogy azonban egyrészt nem sikerült megfelelő mennyiségű 2.4.dinitrophenylhydrazont előállítani belőle, másrészt Ag_2O -al és brómlúggal végzett oxydatiós kísérletek nem adtak savtermészetű vegyületet, arra kellett következtetnem, hogy az anyag nem egységes és főtémege nem aldehydkarakterű.

További kísérleteim kiindulási anyagául az acetoveratront (XXXIII) választottam, amely az ipari guajacolból methylezéssel, majd ezt követő Friedel-Crafts reakcióval kitűnő termeléssel nyerhető. A dimethoxyacetophenont (XXXIII) dimethoxyphenylglyoxylsavvá (XXXIV) oxydáltam s a keletkezett α -ketonsavat kísértem meg homoveratrumsavvá (XXXV) redukálni.

A dimethoxyphenylglyoxylsavat először *Ciamician* és *Silber* (17) állították elő, methylisoeugenolból, alkalikus permanganattal végzett oxydatió útján. Később *Bougault* (18) ugyanezen oxydatiós folyamat mechanizmusának vizsgálatánál kísérleti úton megállapította, hogy a dimethoxyphenylglyoxylsav, általában aryl-glyoxylsavak, aryl-methyl-ketonokból, a láncvégi methylcsoport enyhe oxydációján folytán keletkeznek. *Bougault* nem dolgozta ki praeparative a dimethoxyphenylglyoxylsav előállítását s így első feladatomb az volt, hogy említett kutató kísérlete alapján ezen α -ketonsavat tisztán, jó termeléssel nyerjem. E célból az oxydatiót, *Bougaulttól* eltérően nem fölös, hanem számított mennyiségű KMnO_4 -tal koncentrá-

tabb oldatban végeztem, amelyet lassú adagolással adtam a keton vizes emulsiójához. Minthogy az oxydációnál a ketonsavon kívül mindig keletkezik veratrumsav is, fontos kérdés a két savkarakterű anyag tökéletes elválasztása. Ezt a feladatot *Ciamician* és *Silber* frakcionált kristályosítás útján végzi el, ami nagy veszteséggel jár és nem vihető quantitative keresztül.

Ezzel az eljárással szemben sikerült praktikusabb utat találnom, amely lehetővé teszi a két sav elválasztását. Az elválasztás azon a tényen alapul, hogy rézsulfáttal dimethoxyphenylglyoxylsav vízben oldhatatlan rézsót képez, míg a veratrumsav ilyen módon nem választható le. Ennek oka az, hogy a ketonsav jóval erősebb sav a veratrumsavnál.

Az így nyert dimethoxyphenylglyoxylsav carbonylcsoportját először *Clemmensen* (19) módszerével, tehát amalgamozott $Zn +$ sósavval kíséreltem meg methylené redukálni. Vizsgálataim tanúsága szerint azonban a koncentrált sósav hatására a ketonsav már 60° -on is teljesen elgyantásodik.

Ezért a *Wolff-Kishner* (20) módszerhez folyamodtam. Ennek lényege az, hogy a $C=O$ tartalmú vegyület hydrazonját vagy semicarbazonját magasabb hőmérsékleten, nyomás alatt $NaOC_2H_5$ -tal, vagy KOH -dal reagáltatjuk, amikor is nitrogen lehasadása közben közvetlenül a megfelelő methylenvegyület keletkezik.

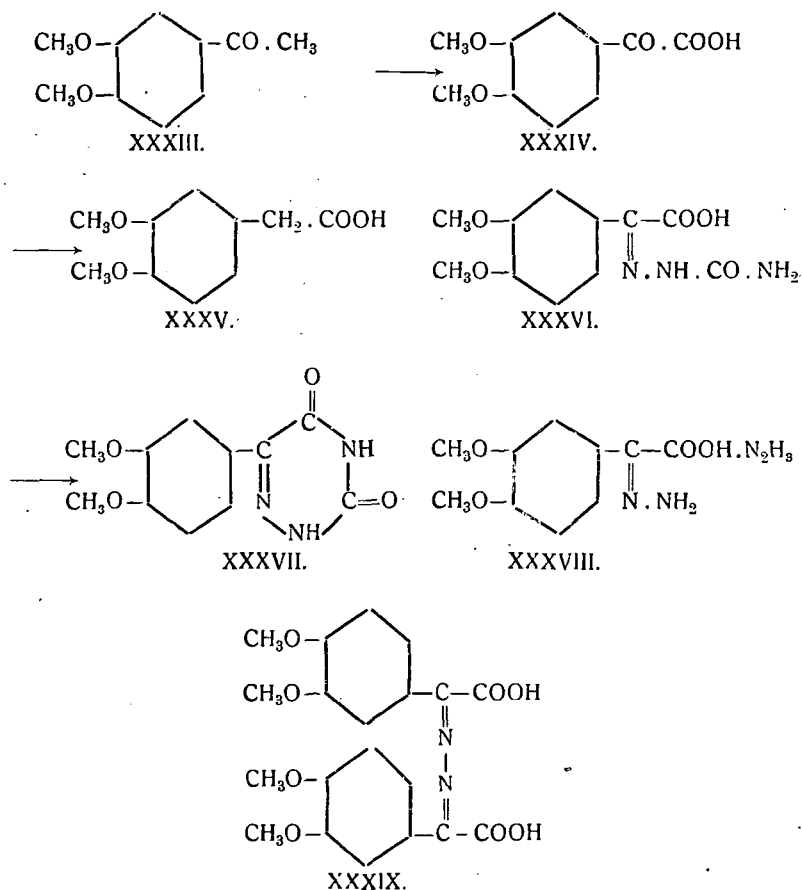
A ketonsavat semicarbaziddal vittem reakcióba, a primär keletkezett semicarbazon (XXXVI) azonban momentán a megfelelő diketotriazin származékká (XXXVII) alakult s így deszotálás céljaira alkalmatlanná vált.

Hydrazinnal a dimethoxyphenylglyoxylsav hydrazondiammoniumsóját (XXXVIII) állítottam elő s ezt megkíséreltem $NaOC_2H_5$ jelenlétében bombacsőben, alkoholos közegben deszotálni. Rövid behatás azonban a megfelelő azinhez (XXXIX. typus) vezetett, míg hosszabb reakció folyamán egy olajos terméket izoláltam. Ez valószínűleg dimethoxytoluol volt, amely a ketonsavhydrazon decarboxylezése folytán képződött veratrumaldehydhidrazonból keletkezhett.

Mindezen negatív kísérletek arra késztettek, hogy a ketonsavat katalytikus redukciónak vessem alá. Kísérletem ezutal eredménnyel járt: a dimethoxyphenylglyoxylsav legalább is részben, Pd -os csontszén segítségével homoveratrumsavvá,

3.4. dimethoxyphenylecetsavvá alakult (XXXV). Ezzel sikerült egy új elvi útát találnom, amelynek segítségével a könnyen nyerhető α -ketonsavakból, tehát substituált phenylglyoxylsavakból a megfelelő arylecetsavakhoz egy lépésben juthatunk.

Az elvi út rationalizálása további kísérleti munka feladata.



Kísérleti rész.

I.

Acylaminek előállítására irányuló kísérletek.

α -3. 4. dimethoxyphenyl- β -nitropropanol-acetat. (IX).

300 gr methylisoeugenol- ψ -nitrositet 800 ccm ecetsavanhydridben suspendálunk és 3 ccm ecetsavanhydrid-orthophosphorsav elegyet (ana partes) cseppentünk hozzá. Nitrosugáz fejlődés közepette a nitrosit oldatba megy. A barna színű oldatot erélyes kavarás közben vízbe öntjük; a fölös ecetsavanhydrid elbomlása után citromsárga kristályos anyag válik ki, Szűrjük, vízzel mossuk, aetherrel digeráljuk és methanoltól egyszer kristályosítjuk. Termelés 250 gr, vagyis 75 %. Op.: 92°. Irodalmi op.: 92°.

α -3. 4. dimethoxyphenyl- β -N-acetylaminopropanol (X),

Bruckner (Liebigs Ann. 518,226) szerint készült. Op.: 130—131°.

α -3. 4. dimethoxyphenyl- β -phenylacetylaminopropanol (II.) R = benzyl.

4 gr α -3. 4. dimethoxyphenyl- β -N-acetylaminopropanolt 40 ccm 10 %-os kénsavval 1 óráig melegítünk. Az enyhén sárgás színű oldatot melegen csontszénnel derítjük, majd szűrés után methyl-vörös indikátor jelenlétében 2n luggal meglugosítjuk és erélyes kavarás közben 3·2 gr frissen destillált ($F_{p_{23}} : 104^\circ$) phenylecetsavchlorid 25 %-os benzolos oldatát adjuk hozzá. Az acylezett amin növekedő viscositást mutató olaj formájában kiválik. A vizes részt leöntjük, az olajos acylamint kevés methanolban oldjuk és a jégszekrényben állani hagyjuk éjszakán át. Eközben az anyag átkristályosodik, azonban még olajos részeket is tartalmaz. A phenylecetsav nyomok eltüntetésére mozsárban Na_2CO_3 -al péppé gyurjuk, majd szűrjük, vízzel, pár csepp jeges methanollal és aetherrel mossuk. Benzoltól kristályosítva hófehér prizmák. Op.: 116°. Kitűnően oldódik methyl- és aethylalkoholban, aethylacetatban; vízben, petrolaetherben és ligroinban oldhatatlan. Analysishez benzoltól négyszer átkristályosítottam.

Analysis: $C_{19}H_{20}O_4N$ 5,001 mg anyag 12,590 mg CO_2 2,700 mg H_2O

C szám.: 69,03 %

H szám.: 7,06 %

C talált: 68,80 %

H talált: 7,21 %

α -3.4. dimethoxyphenyl- β -N-homoveratroylaminopropanol (II.)

R = homoveratryl.

0,4 gr *Sturgis* (24) szerint készült homoveratrum-savat 3,5 ccm benzolban 1,2 ccm thionylchloriddal visszafolyás alatt egy óráig 35°-on tartunk. A sósavfejlődés megszűnte után a savchlorid benzolos oldatát 0,4 gr α -3.4. dimethoxyphenyl- β -N-acetylaminopropanolból fent leírt módon desacetylezéssel készített α -3.4. dimethoxyphenyl- β -aminopropanol enyhén lugosított vizes oldatához adjuk erélyes rázogatós közepette. Az elegy kb. 50°-ra felmelegszik és kiválik egy olajos anyag, amely éjszakán át a jégsekrényben állva megdermed. Egyszer vizes metanolból átkristályosítva szintelen tüket kaptam. Op.: 142°. Analysishez nem tisztítottam, mert a belőle készítendő 3-methylpapaverin előállításához el kellett kerülnöm a kristályosítási veszteséget.

α -3.4. dimethoxyphenyl- β -N-homopiperonoylaminopropanol.

(II.) R = homopiperonyl.

0,5 gr *Slotta-Haberland* (11) szerint készült homopiperonyl-savat a homoveratumsav analógiájára chloriddá alakítunk, majd a savchlorid benzolos oldatát 0,5 gr acetylaminovegyületből fent leírt módon készült szabad aminopropanol 2n lugos oldatához adjuk erélyes rázogatós közben. Pár perc múlva kristályos anyag válik ki. Szűrés, vizes és metanolos mosás után tiszta metanolból hófehér lemezek alakjában kristályosodik. Op.: 156°. Mivel attól tartottam, hogy a melegben végbe menő reakciónál nem az acylamint kaptam meg, hanem az aminopropanol lugos bomlásának (21) termékét, az N- ω -oxyveratryl- α -oxy- β -aminodihydroisoeugenolmethylaethert, amelynek op.-ja 151°, keverési olvadáspontot néztem. A két anyag keveréke azonban már 140°-nál olvadni kezdett, tehát számottevő depressiót mutatott. Analysishez metanolból kétszer kristályosítottam.

Analysis: $C_{20}H_{23}O_5N$ 2,507 mg anyag 6,178 mg CO_2 1,454 mg H_2O .

C szám.: 64,31 %

H szám.: 6,21 %

C talált: 64,63 %

H talált: 6,24 %

α -3. 4. dimethoxyphenyl- β -N-anisoylaminopropanol. (II.)

$R \equiv$ anisyl.

5 gr acetylaminovegyületet a fent leírt módon desacetylezünk, majd a csontszemes derítés után melegen leszűrt oldatot methylvörös jelenlétében meglugosítjuk és 5 gr anisoylchlorid 20 ccm benzolban készített 35—40°-os oldatát adjuk hozzá, erélyes kaválás közben. Néhány perc múlva kristályosan kiválik az acylezett termék. Pár órai állás után szűrünk, a terméket Na_2CO_3 -oldattal, vízzel, jeges methanollal, végül aetherrel mosuk és vacuum-exsiccatorban megszáritjuk. Termelés nyers acylaminban 5,2 gr. Methanolból jól kristályosítható. Szintelen tűk. Op.: 136°.

Analysis: 4,607 mg anyag 11,118 mg CO_2 2,865 mg H_2O

$C_{19}H_{23}O_5N$ C szám.: 66,08 %

H szám.: 6,74 %

C talált: 65,82 %

H talált: 6,96 %

α -3. 4. dimethoxyphenyl- β -N-veratroylaminopropanol (II.)

$R =$ veratryl.

8 gr veratrumsavból H. Meyer módszerével készült veratroylchloridot 35—40 ccm thiophenmentes benzolban oldunk és 10,2 gr acetylaminovegyületből az ismert módon készült aminopropanol enyhén lugos oldatához adjuk, erélyes kaválás közben. 30 perc múlva az olajosan kivált acylezett termék átdermed. Pár óráig a jégszekrényben állani hagyjuk, majd vízzel, pár csepp jeges methanollal, végül aetherrel mossuk és exsiccatorban szárítjuk. Nyers termék súlya 10 gr. Analysis-hez methanolból háromszor frakcionáltan kristályosítjuk. Az első frakció op.: 121—122°.

Analysis: 5,020 mg anyag 11,653 mg CO_2 3,050 mg H_2O

$C_{20}H_{25}O_5N$ C szám.: 63,97 %

H szám.: 6,71 %

C talált: 63,37 %

H talált: 6,80 %

α -3. 4. dimethoxyphenyl- β -N-piperonylaminopropanol. (II.)

R = piperonyl.

1. Hidegen vezetett acylezéssel: 3 gr piperonylchloridot 12 ccm benzolban oldunk és az így készült oldatot 4 gr acylaminból a leírt módon felszabadított aminopropanol alkalikus, vizes oldatához adjuk, erélyes kavarás közben. Csakhamar kiválik egy olajos anyag, amely a jégszekrényben lassan porszerű kristálytömeggé dermed. Szűrjük, vízzel, aetherrel mossuk. Nyers termék 2 gr. Vizes methanolból átkristályosítva, op.: 104° . Valószínűleg kristályvizet tartalmaz. 2. Melegen vezetett acylezéssel: 5 gr piperonylchloridot 45° -on 20 ccm benzolban oldunk és 5,2 gr acetylaminból készült aminopropanol kb. 40° -os oldatához adjuk, erélyes kavarás közben. Kb. 5 perc múlva kristályosan kiválik az acylezett termék. Leszűrjük, szokásos módon átmossuk, végül methanolból kristályosítjuk. Hófehér tűalakú mikrokristályok. Op.: 148° . Termelés: 8,6 gr. Analysishez methanolból kétszer átkristályosítjuk, 100° -on P_2O_5 felett szárítjuk.

Analysis:	5,796 mg anyag	13,508 mg CO_2	3,140 mg H_2O
$C_{19}H_{21}O_5N$	C szám.: 63,48 %	H szám.: 5,89 %	
	C talált: 63,55 %	H talált: 6,06 %	

α -3. 4. dimethoxyphenyl- β -N-trimethylgalloylaminopropanol.

(II.) R = trimethylgallyl.

2,1 gr acetylaminovegyületet a leírt módon desacetylezünk, majd az alkalikussá tett oldathoz 2 gr trimethylgalloylchlorid 25 ccm benzolban készített 35° -os oldatát öntjük, erélyes kavarás közben. Körülbelül 15 perc múlva a kivált olajos anyag átdermed. Jégszekrényben pár óráig állani hagyjuk, majd szűrjük és a szokásos módon átmossuk, végül methanolból kristályosítjuk. Fehér mikrotűk. Op.: 159° . Analysishez methanolból ötször átkristályosítottam és P_2O_5 fölött vacuumban szárítottam.

Analysis:	4,160 mg anyag	9,422 mg CO_2	2,567 mg H_2O
$C_{21}H_{27}O_7N$	C szám.: 62,18 %	H szám.: 6,18 %	
	C talált: 61,96 %	H talált: 6,22 %	

α -3.4. dimethoxyphenyl- β -N-asaroylaminopropanol. (II.)

R = asaryl.

Ebben az esetben a melegen végzett acylezés nem volt megfelelő. Ezért szobahőmérsékleten, carbonatos közegben végeztem el az asaroylezést.

2,5 gr. asaronsavból *Haraszi* (23) szerint asaroylchloridot készítettem, s a savchlorid 8%-os benzolos oldatát 2,6 gr acetylaminból készült aminopropanol hideg oldatába vittem, erélyes kavarással. Hosszabb ideig tartó kavarással után egészen kevés barna színű acylezett termék válik ki, amely methanolból kristályosítható. Op.: 144°.

$C_{21}H_{27}O_7N$	1,221 mg anyag	2,775 mg CO_2	0,843 mg H_2O
Analysis:	C szám.: 61,96 %	H szám.: 6,76 %	
	C talált: 61,98 %	H talált: 7,26 %	

α -3.4. dimethoxyphenyl- β -N-triaethylgalloylaminopropanol. (II.) triaethylgallyl.

1,7 gr 3.4.5. triaethoxybenzoylchloridot 6 ccm benzolban oldunk, majd 1,8 gr acetylaminból készült aminopropanol lugos oldatához adjuk, kavarással. Barnásszínű olaj válik ki, amely methanolban oldva, csontszénnel derítve, hófehér tűkben kristályosodik. Termelés 1,5 gr. Kétszer methanolból átkristályosítva op.: 75°. Szobahőmérsékleten szárítva egy mol. CH_3OH -t tartalmaz.

Analysis:	4,550 mg anyag	10,340 mg CO_2	3,046 mg H_2O
$C_{24}H_{33}O_7N \cdot CH_3OH$	C szám.: 62,53 %	H szám.: 7,78 %	
	C talált: 61,98 %	H talált: 7,49 %	

P_2O_5 fölött 50°-on két óráig szárítva:

$C_{24}H_{33}O_7N$	4,803 mg anyag	11,359 mg CO_2	3,326 mg H_2O
	C szám.: 64,38 %	H szám.: 7,44 %	
	C talált: 64,49 %	H talált: 7,74 %	

II.

Isochinolinok előállítására irányuló kísérletek.***1-benzyl-3-methyl-6.7. dimethoxyisochinolin (XIX.)***

0,3 gr phenacetylaminovegyület 10 ccm Na-száraz toluolban oldunk, 1 ccm POCl_3 -ot adunk hozzá és egy óráig 110° -on tartjuk, glycerinfürdőben, visszafolyásos hűtővel ellátott lombikban.

A kihűlt reakcióelegyet vízbe öntjük, a vizes réteget elválasztjuk, a toluolos réteget kétszer forró vízzel átrázzuk, az egyesített vizes oldatot 50 %-os luggal meglugosítjuk, amikor is az isochinolinbázis olajosan kicsapódik. Centrifugálás után vizes methanolból hófehér selymes mikro tűk alakjában kristályosodik. Op.: 106° .

Analysishez háromszor vizes methanolból átkristályosítottam, majd vacuumpisztolyban 80° -on két óráig szárítottam.

Analysis: 4,545 mg anyag 12,979 mg CO_2 2,775 mg H_2O

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ C szám.: 77,78 % H szám.: 6,63 %

C talált: 77,83 % H talált: 6,83 %

Chlorhydrat. A bázist forró híg sósavban oldjuk, lehüléskor kiválik a színtelen, tűs-kristályos chlorhydrat, amely egy mol kristályvizet tartalmaz. Op.: 204° .

Analysis: 4,920 mg anyag 11,772 mg CO_2 2,910 mg H_2O

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{NCl}$ C szám.: 65,58 % H szám.: 6,37 %

C talált: 65,57 % H talált: 6,68 %

1-homoveratryl-3-methyl-6.7. dimethoxyisochinolin. (XX.)

(3-methyl-papaverin). 0,08 gr acylamint 10 ccm absolut tiszta xylolban 0,1 ccm POCl_3 -al hozunk össze, majd az elegyet 20 percig 120° -on tartjuk. Ezalatt az oldat zöldessárga színt ölt és egy olajos anyag válik ki. Vizes extractio után — 1. fent — lugosításra porszerűen válik ki az isochinolinbázis. Methanolból kristályosítva op.: 136° . Más után nyert anyag irodalmi (6) op.-ja 136° .

1-homopiperonyl-3-methyl-6.7. dimethoxyisochinolin. (XXI.)

0,08 gr acylamint 4 ccm Na-száraz toluolban oldunk, majd 0,3 ccm „pro analysi“ POCl_3 -ot adunk hozzá s a reakcióele-

gyet 25—30 percig glycerinfürdőn 110°-on tartjuk. Kihülés után vízzel extrahálunk, a vizes oldatot csontszénnel derítjük, majd tömény NaOH-dal lúgosítunk.

Olajos anyag válik ki, amelyet centrifugálunk, majd methanoltól kristályosítunk. Színtelen mikrotűk. Op.: 175°.

Analysis: 4,832 mg anyag 12,590 mg CO₂ 2,396 mg H₂O

C₂₀H₁₉O₄N C szám.: 71,18 %

H szám.: 5,68 %

C talált: 70,88 %

H talált: 5,80 %

Chlorhydrat. Ha az isochinolinbázist forró híg sósavból átkristályosítjuk, lehülésnél finom tűk alakjában kiválik a chlorhydrat. Op.: 75°.

1-anisyl-3-methyl-6.7. dimethoxyisochinolinchlorhydrat. (XIV.)

1 gr anisoylamint 30 ccm absolut xyloban oldunk s az oldathoz 6 ccm POCl₃-ot adunk, az elegyet 6 percig 120°-on tartjuk, majd lassan lehűtjük. Vizes extractio után a csontszénnel derített oldatból luggal kicsapjuk a bázist, majd centrifugálás után forró híg sósavból kristályosítjuk. Csillogó, enyhén sárgás színű lemezek. Op.: 214°. Analysishez ötször híg sósavból kristályosítottam, majd három óráig vacuumpisztolyban P₂O₅ és CaCl₂ fölött 80°-on szárítottam; legvégül absolut alkohol és aether elegyből átkristályosítottam.

Analysis: 4,875 mg anyag 11,751 mg CO₂ 2,325 mg H₂O

C₁₉H₁₉O₃NCl C szám.: 65,96 %

H szám.: 5,83 %

C talált: 65,74 %

H talált: 5,97 %

Isochinolinbázis: Methanolból fehér prizmák. Op.: 180°.

1-veratryl-3-methyl-6.7. dimethoxyisochinolin (XV.)

1 gr veratroylamint 30 ccm absolut xyloban oldunk s az oldathoz 6 ccm POCl₃-ot adunk, majd a reakcióelegyet 5 percig 120°-on tartjuk. Eközben a kezdetben színtelen oldat — mint a substituált phenylisochinolineknél általában — smaragd zöld színűvé válik. Kihülés és vizes extractio után a bázist luggal leválasztjuk. Methanolból hófehér prizmák. Op.: 143°.

Analysis: 4,868 mg anyag 12,649 mg CO₂ 2,786 mg H₂O

C₂₀H₂₀O₄N C szám.: 70,48 %

H szám.: 6,58 %

C talált: 70,78 %

H talált: 6,40 %

Chlorhydrat. Ha a bázist forró híg sósavban oldjuk, lehülésnél csillogó mikrotűk alakjában kiválik a chlorhydrat. Op.: 193°.

1-piperonyl-3-methyl-6.7-dimethoxyisochinolin. (XVI.)

1 gr acylamint 75 ccm xyloban oldunk s az oldathoz 12 ccm POCl_3 -ot adunk, a reakcióelegyet 5 percig 120°-on tartjuk. Vizes extractio, lugosítás és centrifugálás után az olajos bázist átesapjuk, majd methanoból kristályosítjuk. Hőfehér prizmák. Op.: 186°. Analysishez négyszer kristályosítottam tiszta methanoból.

Analysis: 5,568 mg anyag 14,467 mg CO_2 2,720 mg H_2O

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$ C szám.: 70,55 % H szám.: 5,30 %

C talált: 70,86 % H talált: 5,47 %

Chlorhydrat. Ha a gyűrűzárás után a xylos részét kevés forró vízzel átrázzuk, csillogó fehér tűk alakjában kiválik lehüléskor a chlorhydrat. Alkohol-aetherből kristályosítva op.: 190—191° (bomlás közben).

1-trimethylgallyl-3-methyl-6.7-dimethoxyisochinolin. (XVII.)

0,3 gr acylamint 12 ccm abszolút xyloban oldunk, 2 ccm POCl_3 -ot adunk hozzá, az elegyet 5 percig 120°-on tartjuk, vízzel extrahálunk, lugositunk és centrifugálunk. Az olajos bázist methanoban oldjuk, derítjük, lehülésnél kristályok válnak ki. Fehér prizmák. Op.: 176°.

Chlorhydrat. A szabad bázist forró híg sósavban fõlveszszük, lehülésnél kiválik egy csillogó lemezekben kristályosodó anyag. Op.: 122°. Analysishez ötször híg sósavból kristályosítottam.

Analysis: 4,101 mg anyag 9,293 mg CO_2 2,226 mg H_2O

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{NCl}$ C szám.: 62,12 % H szám.: 5,96 %

C talált: 61,80 % H talált: 6,06 %

1-asaryl-3-methyl-6.7-dimethoxyisochinolin. (XVIII.)

Ezt a vegyületet tisztán qualitative sikerült megkapnom, minthogy a megfelelő acylamin igen rossz termeléssel keletkezik s így nem állott megfelelő mennyiségű kiindulási anyag rendelkezésre.

Kísérlet: 0,05 gramm acylamint 6 ccm xylolban 10 percig 0,1 ccm phosphoroxychlorid hatásának tettem ki 120°-on, majd a xylolos részt vízzel átráztam és lugosítottam. Kristályos anyag vált ki, amely savban momentán oldódott és luggal ismét kicsapható. Mindezen tulajdonságaiból arra lehetett következtetni, hogy valóban a megfelelő isochinolinbázis keletkezett. — Minthogy az anyag igen kis mennyiségben volt csak nyerhető, tisztítását nem tudtam elvégezni.

1-triaethylgallyl-3-methyl-6.7. dimethoxyisochinolin-chlorhydrat. (XVIII.)

0,5 gr acylamint 16 ccm xylolban oldunk, majd 3,6 ccm POCl_3 hatásának tesszük ki 120°-on 5 percig. Vizes extrahciónál a vizes rétegből lehüléskor csaknem quantitative kiválik a chlorhydrat.

Híg sósavból kristályosítva op.: 201°.

Analysis: 2,980 mg anyag 6,816 mg CO_2 1,661 mg H_2O

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{NCl}$ C szám.: 64,33 %

H szám.: 6,75 %

C talált: 64,50 %

H talált: 6,45 %

Ischinolinbázis. A chlorhydrat vizes oldatából tömény luggal kristályosan kicsapódó vegyület methanolból jól kristályosítható. Op.: 122°.

III.

Arylecetsavak előállítására irányuló kísérletek.

Methyleugenol oxydációja benzoepersavval.

2,14 gr. benzoepersavat 25 ccm absolut száraz chloroformban feloldottam, majd jégthtés közben 4,86 gr eugenol-methylaethert (Fp_3 : 107—110°) adtam hozzá. Az oldat azonnal sárgulni kezdett. 2 napig jégsekrenyben állva, a még mindig pozitív jódreakciót mutató oldatból benzoosav-tűk váltak ki. A chloroformos oldatot ezután vízsgárvacuumban bepároljuk és a benzoosav eltávolítása végett Na_2CO_3 -oldattal digeráljuk. A visszamaradt olajat kichloroformozzuk, az oldatot Na_2SO_4 -al szárítjuk, majd a bepárolás után visszamaradt terméket 3 mm-es vacuumban több ízben fractionált destillációnak vetjük alá. 140°-on (állandó!) sárgásbarna színű olaj destillált át.

Alkoholos oldatából 2.4. dinitrophenylhydrazin hatására

vörösbarna csapadék válik ki, amely azonban nem volt analysishez megfelelő tisztaságúvá kristályosítható s így az olajos oxydációsterméket analysáltam. Az összegképlet két parallel analysis tanúsága szerint a homoveratrumaldehydnek felelne meg, vagyis

$C_{10}H_{12}O_3$	5,435 mg anyag	13,325 mg CO_2	2,965 mg H_2O
	C szám.: 66,63 %	H szám.: 6,71 %	
	C talált: 66,86 %	H talált: 6,56 %	

Methyleugenol oxydációja acetopersavval.

4,3 gr acetopersavat tartalmazó jégecet 30 gr-jához 0° -on lassan 10 gr frissen destillált methyleugenolt csepegtettem. Közeg: 200 ccm absolut aether. 14 nap múlva a sárgásszínű oldatból előbb az aethert, majd vízszugárvacuumban a jégecetet ledestilláljuk, a visszamaradt olajat Na_2CO_3 -oldattal átrázzuk, majd kichloroformozzuk. Az oldatot Na_2SO_4 -on szárítjuk, bepároljuk s a rum-színű maradékot 2 mm-es vacuumban többször fractionáltan destilláljuk, 143° -on (állandó!) aranysárga színű olaj destillál. 2. 4. dinitrophenylhydrazinnal csapadékot ad, amely igen rossz szul kristályosítható. Az olajos oxydációs termék összegképlete: $C_{10}H_{12}O_3$.

$C_{10}H_{12}O_3$	3,750 mg anyag	11,785 mg CO_2	2,965 mg H_2O
	C szám.: 66,63 %	H szám.: 6,71 %	
	C talált: 66,90 %	H talált: 6,93 %	

A két különböző oxydálószer hatása folytán nyert termékek nyilván azonosak. Egyik esetben sem sikerült savtermészetű vegyületet nyerni.

3. 4. dimethoxyphenylglyoxylsav. (XXXIV.)

10 gr dimethoxyacetophenont 150 ccm destillált vízben erélyes kavarással emulgeálunk, majd jéghűtés közben egészen lassan 15 gr $KMnO_4$ és 8 gr KOH 500 ccm vízzel készített oldatát csepegtetjük hozzá. Három óra leforgása alatt végbemegy az oxydáció, amit a tovább bevitt $KMnO_4$ színének megmaradása jelez. A fölös $KMnO_4$ -ot pár csepp formaldehyddel elszintelenítjük, a MnO_2 -t kiszűrjük s a sósavval pontosan semlegesített oldatot vízfürdőn szárazra pároljuk. A maradékot kevés vízben felvesszük, az oldatot számított mennyiségű konc. sósavval meg-

savanyítjuk s. a képződött savtermészetű anyagokat kiaetherezzük. Az aetheres oldatot bepároljuk, a visszamaradt ketonsavat és veratrumsavat forró vízben feloldjuk és koncentrált CuSO_4 -oldatot adunk hozzá. Haragoszöld csapadék válik ki, amelyet még forrón szűrünk. A szűrőn maradt dimethoxyphenylglyoxylsavas rezet kevés tömény sósavban oldjuk, majd kiaetherezzük a felszabadított ketonsavat s az aetheres oldat bepárlása és egyszeri, benzolból történt átkristályosítás után tiszta ketonsavat kapunk. Op.: 137° . Irodalmi op.-tal ez megegyezik.

3.4. dimethoxyphenylglyoxylsavhydrazon diammoniumsója.

0,8 gr ketonsavat 1,5 ccm absolut aethanolban oldunk, majd 0,5 gr hydrazinhydrat 1,5 ccm absolut alkoholos oldatához adjuk. Három napi állás után a jégszekrényben fehér tűk válnak ki az elegyből. Absolut aethanolból kristályosítva op.: 141° . Vízben igen könnyen oldható, benzolban oldhatatlan, savanyításra azint ad. Ezen tulajdonságok tökéletes analógiát mutatnak a Darapsky (22) által leírt phenylglyoxylsavhydrazon diammoniumsó tulajdonságaival.

3.4. dimethoxyphenylglyoxylsav reakciója semicarbaziddal.

0,2 gr dimethoxyphenylglyoxylsavat 15 ccm vízben oldottam, majd 0,3 gr semicarbazid chlorhydratot adtam hozzá és KOH-oldattal semlegesítettem. Fél órai melegítés után kivált egy szürkés kristálypor, amely alkoholból és aethylacetatból végzett tízszeri kristályosítás után élesen olvadt 212° -on. Fehér prizmák. Lúgban kevésbé, savban jól oldódik. E tulajdonsága, továbbá az analysis adatai szerint a vegyület 3.5. dioxo-6 (3' . 4' dimethoxyphenyl)-2.3.4.5. tetrahydro-1.2.4. triazin

Analysis: 2,045 mg anyag 0,299 ccm N_2

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$: N szám.: 6,86 %

N talált: 6,69 %

(XXXVII). A reakció analóg az α -ketonsavak és semicarbazid között végbemenő reakcióval.

3.4. dimethoxyphenylglyoxylsav-hydrazon-diammoniumsó átalakítása.

1. 0,4 gr diammoniumsót és 0,2 gr natriumot 3 ccm absolut alkoholban oldunk, majd bombacsőben három óráig 170° -on

tartjuk. A kristálykiválást mutató víztiszta oldatot vácuumban bepároljuk, kevés vízben felvesszük, s az oldatot megsavanyítjuk. Sárga, csillogó lemezek válnak ki. Alkoholból átkristályosítva op.: 184° . Az azin (XXXIX) irodalmi op.-ja: 184° .

Analysis: 1,805 mg anyag 0,11 ccm N_2

$C_{20}H_{20}O_8N_2$ N szám.: 6,73 %

N talált: 6,93 %

2. 0,4 gr diammoniumsót és 0,2 gr natriumot 3 ccm absolut alkoholban oldunk, majd bombacsőben három és fél óráig 170° -on tartjuk. A cső óvatos nyitása után a barnás színű elegyet centrifugáljuk, a maradékot kevés vízben oldjuk. Fölös tömény sósav hozzáadására kiválik a hydrazinchlorhydrat. A szüredéket kiaetherezzük, az aetheres oldatot bepároljuk. Visszamarad egy olajos anyag, amely a jégszekrényben hosszas állás után sem kristályosodik. Valószínűleg homoveratrol.

3. 4. dimethoxyphenylglyoxylsav katalitikus redukciója homoveratrumssavvá.

0,9 gr ketonsavat 5,15 ccm n NaOH-ban oldunk s az oldatot 50 ccm-re hígítjuk, majd 0,5 gr Pd-os csontszén és 0,03 gr $PdCl_2$ vizes oldatához, ill. suspensiojához adjuk, amelyet előzőleg a redukciós készülékben rázogatás közben hydrogénnel telítettünk. A ketonsav 18 óráig tartó rázogatás alatt 250 ccm hydrogént vett fel. Theoretikus mennyiség 400 ccm.

A reakcióelegyből a Pd-ot kiszűrjük, az alkalikus vizes oldatot vácuumban bepároljuk egészen kis térfogatra, sósavval savanyítjuk, majd aetherezzük, amikor is a reakció folyamán keletkezett phenylecetsavszármazék az aetheres oldatba megy át, míg a változatlan ketonsav a vizes részben marad. Az aetheres oldat bepárlásakor visszamaradó amorph anyagot benzolban oldjuk, csontszénes derítés után petrolaetherrel kicsapjuk. Kevés kristályos anyag válik ki, amely benzolból átkristályosítva, enyhén sárgás árnyalatú fehér tüket ad. *Sturgis* (24) szerint készült homoveratrumssavval (op.: 98°) összekeverve, op.: 98° , ami megfelel az irodalmi olvadáspontnak, tehát a két anyag azonos.

Dolgozatomat a m. kir. Ferencz József-Tudományegyetem Szerves és Gyógyszerészi Vegytani Intézetében készítettem.

Hálás köszönetet mondok dr. Szent-Györgyi Albert egyet. ny. r. tanár Úrnak, az Intézet igazgatójának, aki módot nyújtott értekezésem kidolgozására, továbbá dr. Bruckner Győző egyetemi magántanár Úrnak, aki állandó irányításával és értékes tanácsaival nagyban hozzájárult munkám sikeres elvégzéséhez.

Zusammenfassung.

Es wurden die bisher bekannten Synthesen von spasmodisch wirksamen Isochinolinbasen kritisch besprochen und die Bedingungen der Rationalität der Synthesen diskutiert.

Es wurde die durch V. Bruckner und A. Krámlí (9) ausgearbeitete Synthese von Abkömmlingen des 3-Methyl-6.7. methylenedioxy-isochinolins zum Aufbau von 1-Aryl-, bzw. 1-Homoaryl-3-Methyl-6.7. dimethoxy-isochinolinbasen herangezogen. Die auf diesem Wege dargestellten Isochinolinabkömmlige (Siehe Verbindungen XIV—XXI) sind teilweise als bekannte Spasmolytica von pharmakologischer Bedeutung.

Zur rationellen Darstellung der zur Synthese nötigen Arylessigsäuren wurden Versuche auf verschiedenem Wege durchgeführt und die Möglichkeit eines prinzipiell neuen Weges gezeigt.

Irodalom. (Literatur)

1. W. Goldschmidt: Wien. Monatsh. 9 (1888) 349, 780.
2. A. Pictet és A. Gams: Ber. deutsch. Chem. Ges. 42 (1909) 2943.
3. C. Mannich és E. Falber: Arch. Pharm. 267 (1929) 601.
4. C. Mannich és O. Walther: Arch. Pharm. 265 (1927) 1.
5. E. Späth, F. Berger és W. Kuntara: Ber. deutsch. Chem. Ges. 63 (1930) 134; E. Späth és N. Polgár: Wien. Monatsh. 51 (1929) 190.
6. E. Merck: Chem. Ztrbl. 1931. II. 1196; O. Wolfes és E. Dobrowsky: Chem. Ztrbl. 1931. II. 1941; K. Slotta és G. Haberland: Z. angew. Chem. 46 (1932) 766; K. Kindler és W. Peschke: Arch. Pharm. 272 (1934) 236; G. Hahn és O. Schales: Ber. deutsch. Chem. Ges. 67 (1934) 1486.

7. V. Brückner: Lieb. Ann. 518 (1935) 233.
 8. Vinkler E.: Doktori értekezés. Szeged 1935.
 9. V. Bruckner és A. Krámlí: Journ. prakt. Chem. 145 (1936) 291.
 10. W. Kropp és H. Decker: Ber. deutsch. Chem. Ges. 42. (1909) 1184.
 11. K. Slotta és G. Haberland: 1. c., Journ. prakt. Chem. 139 (1934) 211.
 12. K. Kindler és W. Peschke: Arch. Pharm. 271 (1933) 431; K. Kindler és G. Gehlhaar: Arch. Pharm. 274 (1936) 377.
 13. K. Kindler és W. Peschke: Arch. Pharm. 272 (1934) 236.
 14. F. Arndt: Ber. deutsch. Chem. Ges. 68 (1935) 200; B. Eistert: Ber. deutsch. Chem. Ges. 69 (1936) 1074.
 15. D. Davidson és M. T. Bogert: Journ. Amer. Chem. Soc. 57 (1935) 905.
 16. Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl. J. Springer Berlin, 9 (1922) 509.
 17. G. Ciamician és P. Silber: Ber. deutsch. Chem. Ges. 23 (1890) 1165.
 18. A. Bougault: Ann. chim. et phys. (7) 25 (1902) 566.
 19. E. Clemmensen: Ber. deutsch. Chem. Ges. 46 (1913) 1827; 47 (1914) 51.
 20. K. Wolff: Lieb. Ann. 394 (1912) 86; N. Kishner: Chem. Ztrbl. 1912. I. 1622; H. Meyer: Lehrb. Org. Chem. Methodik J. Springer Berlin 1 (1922) 531.
 21. V. Bruckner: Journ. prakt. Chem. 142 (1935) 301.
 22. A. Darapsky: Journ. prakt. Chem. [2] 96 (1917) 258.
 23. J. Haraszti: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged. 2 (1931) 59—80.
 24. B. M. Sturgis és P. L. Julian: Journ. Amer. Chem Soc. 57 (1935) 1126.
-

A sexualis hormonok elnyelési színekéről.

Írta: Dr. BUGYI BALÁZS.

1. Bevezetés.

A vitaminok és hormonok igen reactioképes, chemiaileg instabilis, biológiailag hatékony szervek vegyületek. A szervezetben ezek az anyagok lényeges átalakuláson mennek át. Intermediär anyagcseréjük során számos olyan közti termék keletkezik, amelynek biológiai hatása eltérő. Megoldandó chemiai feladat a szervezetben létrejött közti termékek szerkezetének és az átalakulás mechanizmusának meghatározása. Felmerülő biológiai kérdés pedig, hogy az intermediär termékek közül melyik milyen biológiai hatást fejt ki.

Butenandt, Ruzicka, Schoeller, Dávid és mások a sexualis hormonok nagy számát izolálták és synthetisálták. Vizsgálataik óta a sexualis hormonok chemiája mindjobban praeparativ chemiai irányban halad. A feladat minél nagyobb sexualis hormonhatással bíró vegyületek előállítása.

A sexualis hormonok elnyelési színekére vonatkozó adatok sok tekintetben ellenmondanak egymásnak. Ezért Kiss Professzor Úr ösztönzésére és irányítása mellett felvettem az eddig kristályosan izolált és megszerezhető sexualis hormonok elnyelési színekét.

A kereskedelmi készítmények vizsgálata is szükséges volt, minthogy Zondek (1) szerint lehetséges, hogy azokban eddig nem izolált hormon is jelen van.

2. Kísérleti eljárás mód.

Az elnyelési színeképeket a Zeiss féle „Spektrograph für Chemiker“-rel vettem fel. A kísérleti eljárás módját illetően utalok Kiss és Gerendás (2) dolgozataira. A sexualis hormonok elnyelési színekét körülbelül $5 \cdot 10^{-4}$ mol. concentratioju abs. alkoholos oldatokban vettem fel. Mivel vízben ezek az anyagok

alig oldódnak Pedersen-Bjergaard és Schou (3) módszerét követve 1 %-os alkoholos oldatban határoztam meg a hormonok elnyelési színeképét. Normál benzinen a folliculin és a testostéron alig oldódik, így ezeknek a színeképét az említett oldószerben nem vehettem fel.

A molaris extinctio (ϵ) értéket a Beer-Lambert féle törvény alapján $E = \log I_0/I = 1/cd$ számítottam ki, ahol c az oldott anyag molaris concentratioját, d az oldat rétegvastagságát cm-ben, I_0 a gyengítetlen, míg I a gyengített fény intenzitását jelenti. Kereskedelmi készítményeknél, mivel a praeparatumban foglalt vegyület töménysége ismeretlen, ezért $E = \log I_0/I \cdot 1/d$ képlettel számoltam.

3. Kísérleti adatok ismertetése.

A sexualis hormonok elnevezése nem egységes. E tekintetben utalok Zondek (4) dolgozatára. Egyöntetűség kedvéért Lettré és Inhoffen (5) elnevezését használok, míg zárójelben megadom az illető szerző által használt nevet is.

A sexualis hormonok három csoportra oszthatók: *a)* petefészek hormonja, *b)* sárga test hormonja, *c)* here hormonja. Saját kísérleti adataimat az irodalmi adatokkal egybevetve az említett sorrendben tárgyalom.

E helyen is hálásan köszönöm Schoeller, Westphal és Callow professzor úrakkal, továbbá a Boeringer, Chinoi, Egger, I. G. Farbanindustrie, Henning, Hoffmann és La Roche, Richter és Schering-Kahlbaum gyógyszergyáraknak, hogy a vizsgálatokhoz szükséges anyagokat rendelkezésemre bocsátották.

a) A petefészek hormonja (folliculin csoport).

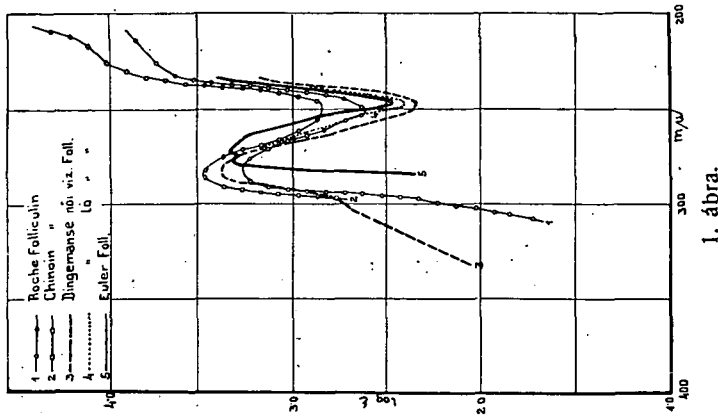
Butenandt és Störmer (6) a petefészek hormonjának izolálása során nyert közti termékek elnyelési színeképét meghatározták. E termékek bomlékonysága az oka valószínűleg annak, hogy eredményeiket reprodukálni nem tudták. Szerintük abs. alkoholos oldatban a folliculin absorptios maximuma 284 m μ -nál fekszik.

Dingemanse, Kober, Reerink és van Wijk (7) által terhes női és lóvizeletből izolált folliculin (menformon) absorptios

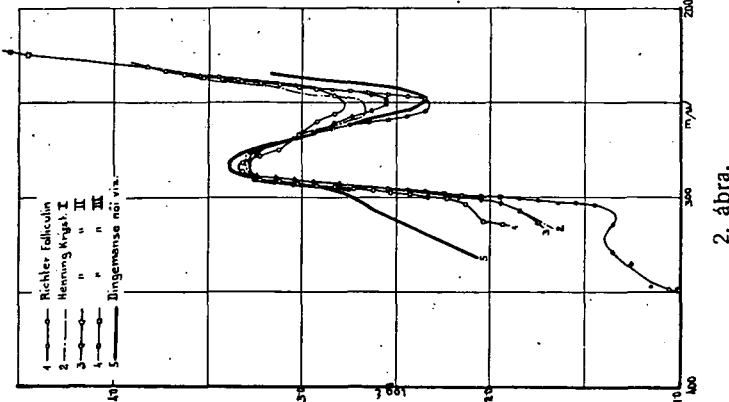
maximuma $284\text{ m}\mu$ -nál, minimuma $250\text{ m}\mu$ -nál fekszik Butenandt és Störmer adatainak megfelelően.

Euler, Burström, Pulkki és Hellström (8), továbbá Morton (9) szerint abs.-alkoholos oldatban a folliculinak 278 és $289\text{ m}\mu$ -nál kettős absorptios maximuma van. A minimum $249\text{ m}\mu$ -nál fekszik.

A fentiek szerint az egyes szerzők adatai között a mérési



1. ábra.



2. ábra.

módszer hibahatárait meghaladó eltérések mutatkoznak. Az egyes szerzők által izolált folliculinok biológiai sajátágaikban szintén lényegesen különböznek. E tény érthető, ha feltételezzük, hogy az egyes kutatók által vizsgált anyagok nem voltak azonosak. A folliculin nagy fontosságára való tekintettel szükségesnek látszott, hogy különböző helyekről származó folliculin készítmények elnyelési színeképét meghatározzam.

Így felvettem a Chinoin, Hoffmann és La Roche, Richter, továbbá a Henning gyár follicularis hormonkészítményeinek elnyelési színeképét abs. alkoholos oldatban. Butenandt és Störmer, továbbá Dingemanse, Kober, Reerink és van Wijk adataival egybehangzóan az általam vizsgált folliculin készítmények elnyelési sávja 284 $m\mu$ -nál, a minimuma 250. $m\mu$ -nál fekszik, (1. és 2. rajz).

A kristályos folliculin készítmények elnyelési görbéje abs. alkoholos oldatban 284 $m\mu$ -tól 293 $m\mu$ -ig együtt halad. 293 $m\mu$ -tól kezdve a vörös felé az egyes folliculinok között lényeges eltérés mutatkozik. Irodalmi adatok a színekép ezen területére nézve nincsenek. A Chinoin, a Hoffmann és La Roche gyár

1. sz. táblázat.

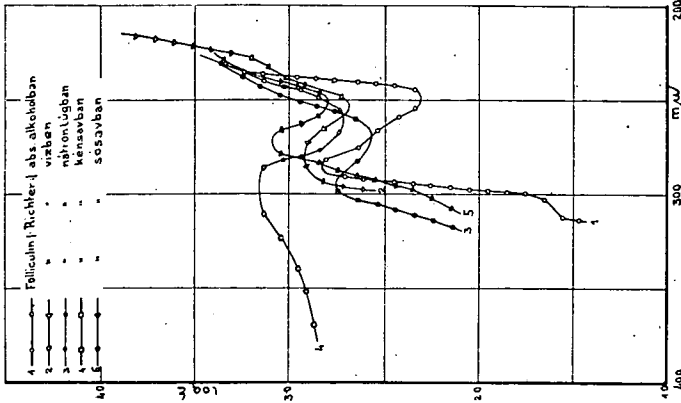
	Max $m\mu$ -ban:	log ϵ max (284.0 $m\mu$ -nál):	log ϵ max (265):	log ϵ min (250):
Euler, Hellström folliculin	278 ; 289	2.20	3.27	2.46
Dingemanse női viz	284	3.39	2.77	2.34
Dingemanse ló viz	284	3.39	2.95	2.43
Chinoin	284	3.46	3.05	2.83
Henning I.	284	3.30	3.00	2.66
Henning II.	284	3.30	2.95	2.55
Henning III.	284	3.29	2.95	2.33
Hoffman és La Roche folliculin	284	3.26	3.02	2.62
Richter folliculin	284	3.34	3.04	2.78

készítményeinek elnyelési görbéje a vörös felé síma lefutásu. A Richter gyár folliculinjánál továbbá az I. és II. számú Henning féle praeparatumnál 290 $m\mu$. körül az extinctios görbének kis kipuposodása észlelhető. A III. számú Henning féle készítmény pedig 320 $m\mu$ -nál kifejezett absorptios maximummal bír.

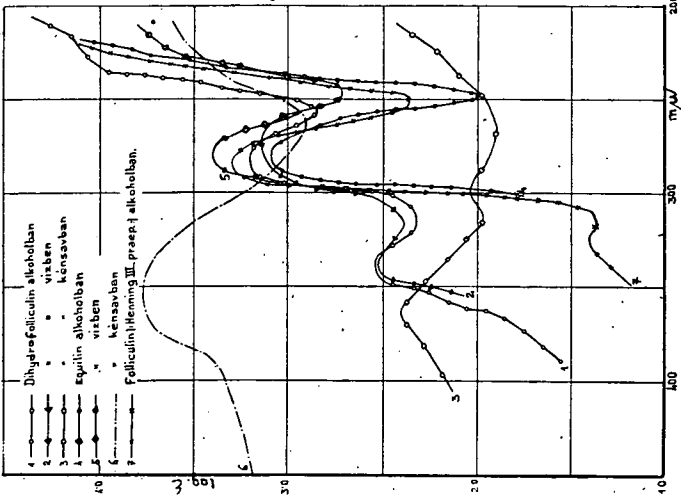
Dingemanse, Kober, Reerink és van Wijk a terhes női és lóvizeletből izolált folliculin készítmények elnyelési színeképének a 284 és 250 $m\mu$. közötti részén kis eltérést találtak. Az általam vizsgált folliculin készítmények közül a Richter és az I. sz. Henning féle, továbbá a Hoffmann és La Roche féle praeparatum az említett szerzők által lóvizeletből izolált folliculin színeképét adják. A Chinoin és a II. és III. sz. Henning féle praeparatumok elnyelési görbéje a terhes női vizeletből izolált készítményekhez hasonlóan 284 és 250 $m\mu$. közötti szakaszon síma

lefutású. A Dingemanse, Kober, Reerink és van Wijk által észlelt eltérés a terhes női és lóvizelethől izolált folliculinok elnyelési színe között az általam vizsgált készítményeknél is mutatkozik. (1. sz. táblázat).

Euler és munkatársai szerint vizés oldatban a folliculin absorptios maximuma $280\text{ m}\mu$ -nál, a minimum $250\text{ m}\mu$ -nál



3. ábra.



4. ábra.

van. Híg alkoholos oldatban Pedersen-Bjergaard és Schou, továbbá Callow (10) az absorptios maximumot $276\text{ m}\mu$ -nál, a minimumot $252\text{ m}\mu$ -nál találták. 1 %-os alkoholos oldatban az előbbiekkal azonos eredményhez jutottam. (3. sz. rajz).

Pedersen-Bjergaard és Schou, továbbá Callow lúgban a folliculin elnyelési sávjának $300\text{ m}\mu$ -ra való eltolódását észlel-

ték. Saját méréseim szerint is 5,0 mol. nátronlúgban az absorptios maximum 300 $m\mu$ -ra tolódik el. Bár a sáveltolódás Callow szerint a lúgmennyiséggel nem arányos, mégis bizonyos lúgmennyiséget megkíván.

Pedersen-Bjergaard és Schou, továbbá Callow híg savban a folliculin elnyelési színeképét változatlanak találták. Tömény sósavban az absorptios maximum 274 $m\mu$ -ra tolódik el.

A folliculin alkoholos oldatához tömény kénsavat öntve az elegy kezdetben élénk rózsaszínű, majd lassan zöldbe megy át, miközben sárgászöld színben fluoreszkál. Ezt Kober (11) is észlelte. A színváltozásnál a folliculin nem bomlik el, mert vízzel és alkohollal való hígításnál a szín eltűnik. Az absorptios maximum alakjának megtartása mellett erősen a vörös felé (298 $m\mu$) tolódik el. A minimum 261 $m\mu$ -nál fekszik. (3. sz. rajz).

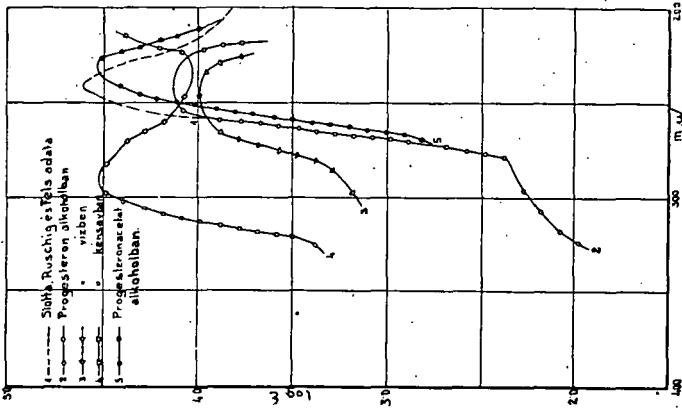
A folliculin (ketohydroxyoestrin) két hydrogen atom felvételével secunder alkohollá alakul át. Callow (11) híg alkoholos oldatban a dihydrofolliculin elnyelési színeképét a folliculin-nal azonosnak találta. A Richter féle dihydrofolliculin (oestrodial) absorptios maximumai 280 és 340 $m\mu$ -nál fekszenek, míg a minimumok 255 és 310 $m\mu$ -nál vannak. Callow 200 és 300 $m\mu$. közötti színeképterületen dolgozva a 340 $m\mu$ -nál fekvő elnyelési sávot nem észlelhette.

Híg alkoholos oldatban a dihydrofolliculin elnyelési színeképe (absorptios maximumok 278 és 340 $m\mu$, minimumok 315 és 253 $m\mu$ -nál) nagyon hasonló az abs. alkoholos oldatban felvetthez. Tömény kénsavban az absorptios maximuma 365 $m\mu$ -nál fekszik. Ezenkívül egy kis extinctioju sáv van 300 $m\mu$. körül. (4. sz. rajz). Nátron lúgban Callow szerint úgy a folliculin, mint a dihydrofolliculin absorptios maximuma a vörös felé (300 $m\mu$) tolódik el.

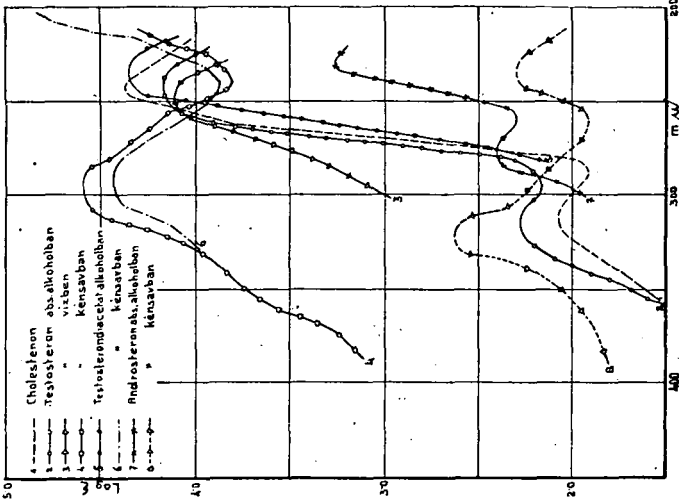
A folliculinba egy kettős kötést bevive az equilint és a hippulint kapjuk. E két vegyület közötti eltérés a kettős kötés helyzetében van. Hippulin nem állott rendelkezésemre. A Hoffmann és La Roche gyár equilinjének abs. alkoholos oldatban 284 $m\mu$ -nál van az absorptios maximuma és 250 $m\mu$ -nál a minimuma. Az elnyelési színekép abs. alkoholos oldatban a folliculinéval közel azonos. Az elnyelési görbe 250 és 284 $m\mu$. kö-

zötti szakasza a Dingemanse, Kober, Reerink és van Wijk (7) által a ló vizeletből izolált folliculinével megegyezik.

Az equilin híg alkoholos oldatában az elnyelési sáv 271 $m\mu$ -nál, a minimum 248 $m\mu$ -nál fekszik: (4. sz. rajz). Tömény kénsavban 350 $m\mu$ körül lapos maximuma adódik, míg az absorptios minimum 262 $m\mu$ -nál fekszik.



5. ábra.



6. ábra.

b) A sárga test hormonja (progesteron csoport).

Fränkel állapította meg a sárga test belső elválasztási tevékenységét. Butenandt, Westphal és Hohlweg (12), Hartmann és Wettstein (13), Allen és Wintersteiner (14), végül Slotta, Ruschig és Fels (15) csaknem egyidejűleg különböző módon.

isolálták a sárga test hormonját, amelyet rövidesen synthetisál-
niok is sikerült.

Slotta, Ruschig és Fels (15) a sárga testből négy sterin-
természetű vegyületet izoláltak. A két biológiailag nem haté-
kony anyag (Luteosteron A. és B.) 200 és 300 m μ . között nem
mutat jellemző absorptiót. A két biológiailag hatékony készít-
mény (Luteosteron C. és D.) abs. alkoholos oldatban 240 m μ .-
nál teljesen azonos éles maximumot ad. E hormon nagy bio-
lógiai fontosságára való tekintettel szükségesnek látszott, hogy
elnyelési színeképét újra felvegyem és ezzel Slotta, Ruschig
és Fels adatait ellenőrizzem.

A Schoeller professzor úr által rendelkezésemre bocsátott
sárga test hormon absorptios maximuma normál benzinben 232
m μ .-nál fekszik. A progesteron (poluton) absorptios maxi-
muma abs. alkoholos oldatban Slotta és munkatársai adataival
egyezően 240 m μ .-nál fekszik. 320 m μ .-nál az elnyelési görbé-
nek kipuposodása van. Az extinctios görbe alakját tekintve is
meg egyezik Slotta, Ruschig és Fels által észlelttel, a-
értékeit azonban túl magasnak kell tartani. Híg alkoholos oldatban a
progesteron absorptios maximuma 255 m μ .-nál fekszik. (5. sz.
rajz).

Westphal (16) a progesteront acetylezve progesteronenol-
acetatot készített. Az általa rendelkezésemre bocsátott anyag
abs. alkoholos oldatban a progesteronéhoz nagyon hasonló el-
nyelési színeképet adott. Az absorptios maximum helye van csu-
pán az ϵ értékek egyidejű emelkedésével 5 m μ .-nal a rövidebb
hullámhossz felé eltolva.

c) A here hormonja (férfi sexualis hormon csoport).

Butenandt izolált egy férfi sexualis hormonhatású vegyü-
letet, az androsteront. A Schoeller professzor urtól kapott
androsteron absorptios maximumai abs. alkoholos oldatban 277
és 228 m μ .-nál fekszenek, míg a minimuma 258 m μ .-nál van.
Tömény kénsavban az elnyelési sávok 320 és 233 m μ .-nál fe-
kszenek. (6. sz. rajz).

Dávid (17) izolált heréből egy biológiailag nagy hatékony-
ságú férfi sexualis hormont, a testosteront. Abs. alkoholos ol-
datban e vegyület elnyelési színeképét a cholestenonéhoz ha-

sonlónak találta. A színeképet azonban nem közölte, továbbá a hasonlóság mértékét sem adja meg, ami szükségessé tette a testosteron elnyelési színeképének újra való felvételét.

A Schoeller professzor urtól kapott testosteronnak abs. alkoholos oldatban két elnyelési sávja van: egy gyengébb 315 $m\mu$ -nál és egy magas extinctioju 245 $m\mu$ -nál. Heilbron, Morton és Sexton (18), továbbá Menschick, Page és Bossert (19) a cholesteron absorptios maximumait 315 és 245 $m\mu$ -nál találták. Az elnyelési sávok helyzete tehát a cholesteronál és a testosteronnál megegyezik. Az extinctios értékek a cholesteronétól eltérnek ugyan, de a mutatkozó különbség alig haladja meg az egyes szerzők által a cholesteron színeképénél észlelt eltéréseket.

A testosteron absorptios maximuma híg alkoholos oldatban az abs. alkoholos oldathoz képest 9 $m\mu$ -nál a hosszabb hullámhossz felé van eltolva. (6. sz. rajz). Tömény kénsavban az absorptios maximum 279 $m\mu$ -nál fekszik, gyenge mellékmaximuma van 345 $m\mu$ -nál. Az absorptios minimumok 235 és 336 $m\mu$ -nál fekszenek.

Westphal (16) a testotteront acetylezve a testotterondiacetatot állította elő. A Westphal professzor úr által rendelkezésemre bocsátott vegyület abs. alkoholos oldatban a testotteronál azonos színeképet ad. Az absorptios maximum 245 $m\mu$ -nál fekszik. Tömény kénsavban az absorptios maximum 290 $m\mu$ -nál, a minimum 240 $m\mu$ -nál van. (6. sz. rajz). A progesteron és a férfi sexualis hormonok csoportjából tömény kénsavban egy sem fluorescál.

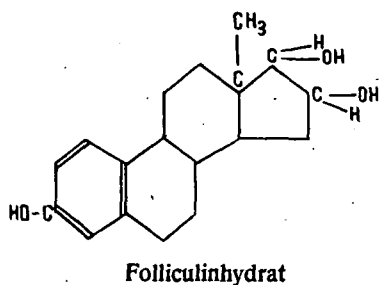
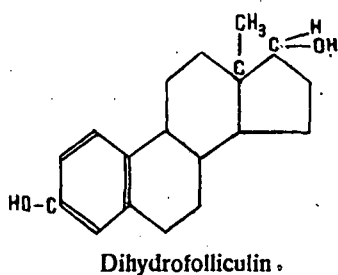
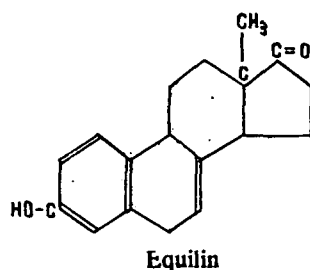
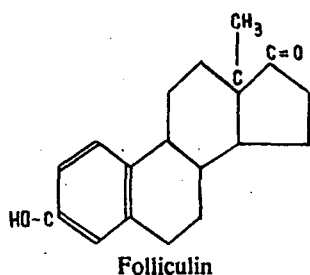
4. Szerkezeti kérdések.

Egy vegyület elnyelési színeképét a molekula felépítésében szereplő elemek, azok kötésmódja, végül azok egymással szemben elfoglalt helyzete szabják meg. A sexualis hormonokban a következő kötésféleségek fordulnak elő: $C-C$, $C-H$, $C-OH$; $C=O$ és $C=C$. Az aethylen kötés a carbonyl gyökhöz képest konjugált helyzetben is előfordul.

A $C-C$ és $C-H$ kötéseknél az elektronok elrendeződése a nemes gázokéhoz nagyon hasonló, így az elektronugrások csak nagy energiafelvétel esetén következnek be. Carr és

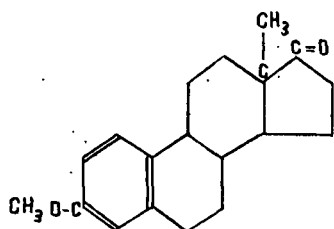
Stücklen (20) folypát optikájú spektrógráf-fal vácuumban dolgozva a C—C és C—H kötéseknek megfelelő elnyelési sávokat a Schumann-ultraibolya területén megtalálták.

A carbonyl-gyök ibolyántúli elnyelési színekével először Baly és Dasch foglalkoztak. Henri és Bielecki (21), minthogy Baly és Dasch eredményei nem megbízhatók, a ketonok elnyelési színekét újra meghatározták. Scheibe és munkatársai (22) az ultraibolyában, Shelow (23) az infravörösben meghatározták a ketonok elnyelési színekét és azt függetlenül a nem chromophor természetű gyökök minőségétől és számától megközelítőleg azonosnak találták.

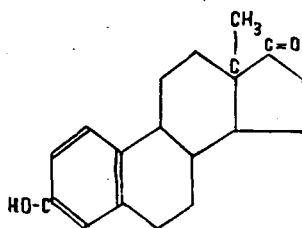
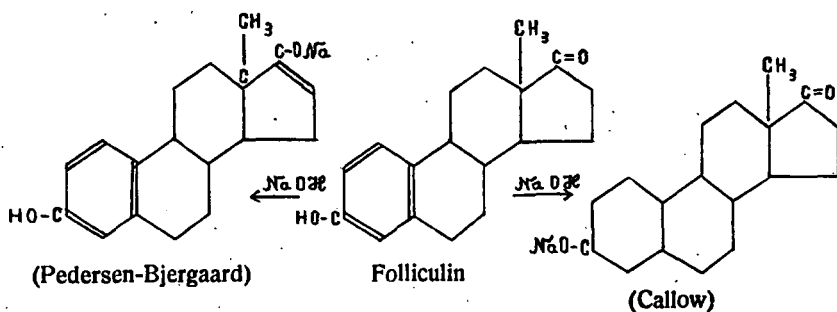


Eutenandt (6) szerint a folliculin ketohydroxyoestrin. Az általam vizsgált összes kristályos folliculinok abs. alkoholos oldatban 284 m μ -nál a ketonokra jellemző elnyelési sávot adják. (1. sz. táblázat). Dingemanse, Kober, Reerink és van Wijk (7) által a lóvizeletből izolált folliculin extinctio maxima 265 m μ -nál van, míg a terhes női vizeletből izolált folliculin elnyelési görbéje a 284—250 m μ . közötti szakaszon síma le-

futású. Az általam vizsgált kristályos folliculin készítmények közül egyesek alkoholos oldatban szintén mutatják e. kidomborodást és ezzel Dingemanse, Kober, Reerink és van Wijk adatait megerősítik. A 265 $m\mu$ -nál maximumot mutató készítmények molaris extinciója 284 $m\mu$ -nál az átlagnál valamivel kisebb. E tény arra vall, hogy a lóvizeletből izolált folliculinban legalább két anyag van. Az egyik lenne a folliculin, amelynek elnyelési sávja 284 $m\mu$ -nál fekszik, a második a 265 $m\mu$ -nál absorptios maximumot mutató, egyenlőre ismeretlen szennyezős. A színeképelemzésen kívül további vizsgálatok szükségesek



Folliculinmethylether

 α, β telítetlen folliculin

(Pedersen-Bjergaard)

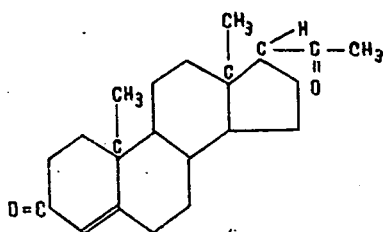
Folliculin

(Callow)

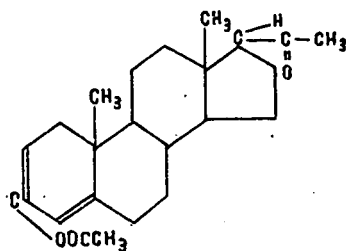
annak eldöntésére, hogy e szennyezés csak az equidák vizeletéből izolált folliculinban fordul-e elő.

A kristályos folliculinok alkoholos oldataiban 320 $m\mu$ -nál mellékmaximum lép fel. (1. és 2. rajz). Abs. alkoholban az α, β , telítetlen ketonok adnak 320 $m\mu$ -nál elnyelési sávot. Ezen absorptios maximum fellépte a folliculinnál arra mutat, hogy az levegőn lassan oxydálódik, amikor is két hydrogen atom le-

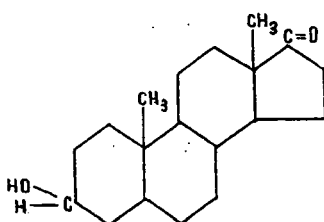
adása kapcsán a carbonyl gyökhöz konjugált helyzetben egy aethylen kötés lép fel. Kereskedelmi készítményekben az α , β , telítetlen ketonoknak 320 és 250 $m\mu$ -nál fekvő jellegzetes sáv-



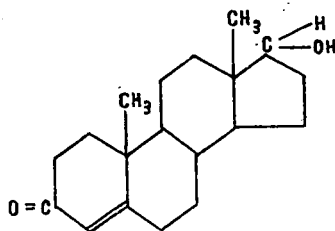
Progesteron



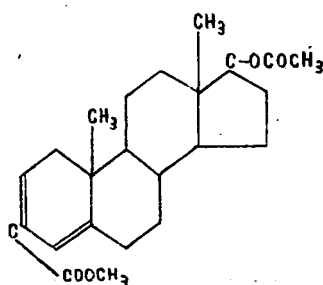
Progesteronacetat



Androsteron



Testosteron



Testosteron-diacetat

jait rendszerint megtalálni. Az Övösen csak e sávokat adja, míg a folliculin absorptios maximuma 280 $m\mu$ -nál hiányzik. (7. sz. rajz). Úgy látszik, hogy a Richter gyár kristályos folliculinhoz oldáskor valamely oxydáló hatású anyagot tesz, ami a folliculin egy részét telítetlen ketonná oxydálja.

A kristályos folliculinban és a kereskedelmi készítményekben azok elnyelési színeképre vonatkozó vizsgálatok tanúsága szerint változó concentratióban három vegyület fordulna elő: *a)* folliculin (ketohydroxyoestrin elnyelési sáv 284 $m\mu$ -nál), *b)* az α , β telítetlen keton (absorptios maximumok 320 és 240 $m\mu$ -nál), *c)* a lóvizeletben lévő folliculin szennyezése (absorptios maximum 265 $m\mu$). Az utóbbi anyag vegyi szerkezete nem ismert.

A folliculin elnyelési színeképre vonatkozó adatokból kitűnik, hogy az Euler, Burström, Pulkki és Hellström, továbbá a Morton által észlelt elnyelési sávok a Butenandt és Störmer, továbbá Dingemanse, Kober, Reerink és van Wijk, valamint saját adataimmal nem egyeznek meg és így ezen vegyületet a folliculintól eltérő anyagnak kell tartani.

A folliculinnál egy aethylen kötéssel többet tartalmaznak az equilin és a hippulin. Abs. alkoholos oldatban az equilin absorptios maximuma ép úgy mint a folliculinnál 284 $m\mu$ -nál fekszik. Ezenkívül a mol. extinctio értéke sem tér el lényegesen a folliculintól. A $C=O$ gyökhöz konjugált helyzetű kettős kötés esetén 320 és 240 $m\mu$ -nál kellene az elnyelési sávoknak fellépniök, a közelben fekvő izolált. aethylen kötések pedig hyperchrom hatással járnak. Így az equilin kettős kötése messze kell, hogy legyen a carbonyl gyöktől. Az elnyelési színekép alapján az alábbi képlet látszik indokoltnak. Hogy a hippulinbani a kettős kötés milyen helyzetű, illetve hogy az általam vizsgált α , β telítetlen follicularis keton a hippulinal azonos-e, miután a hippulin elnyelési színeképét nem ismerjük, nem dönthető el.

A folliculin a ketongyökét reducálva azt secunder alcoholá, dihydrofolliculin (oestrodial) alakítjuk át. A dihydrofolliculin absorptios maximumai 280 és 320 $m\mu$ -nál fekszenek. A 340 $m\mu$ -nál fekvő sávot adó chromophor szerkezetéről csak a színekélelemzés segítségével felvilágosítást nyerni nem lehet. A 280 $m\mu$ -nál fekvő absorptios maximum tipikus ketonsáv, viszont a dihydrofolliculin az eddigi vizsgálatok szerint nem tartalmaz carbonyl gyököt. Pedersen-Bjergaard és Schou (3) szerint a folliculin keto-enol átrendeződésre nagyon hajlamos. A dihydrofolliculinnál 280 $m\mu$ -nál megjelenő absorptios sáv szerint intramolekuláris átrendeződés tényleg végbemegy.

Butenandt előállította a folliculinhydratot (oestrotriol), amelynek absorptios maximuma Callow (10) szerint a folliculinnal és a dihydrofolliculinnal egyezően 280 $m\mu$ -nál fekszik. E vegyület sem tartalmaz carbonyl gyököt. Mivel a ketonokra jellemző elnyelési sávot mégis adja, a folliculinhydrat a két szomszédos észén atomhoz kapcsolódó hydroxyl gyökök vízvesztése folytán részben folliculinná alakul át. Callow szerint a folliculin methylaethere a folliculinnal azonos színeképet ad.

A folliculin elnyelési színe, lúg hatására lényegesen megváltozik, amit Pedersen-Bjergaard és Schou szerint a folliculin intramolekularis átrendeződésével kapcsolatos enolsó képződés idézne elő. Rădulescu (24) szerint ily átrendeződés, hasonló színeképváltozással, naphtacennél megy végbe. Ilyen átrendeződéseket Fries és Klöstermann, továbbá Hantzsch is észlelték.

Callow az elnyelési színekép megváltoztatását az előbbiekkal ellentétben a folliculin phenolos hydroxylján végbemenő phenolat képződésre vezeti vissza. Callow elgondolásának helyessége mellett szól az a tény, hogy a dihydrofolliculin (oestrodial) és a folliculinhydrat (oestrotriol) bár nem tartalmaznak carbonyl gyököt, e színeképváltozást szintén adják.

Callow a folliculin methyl aetherét előállítva a phenolos hydroxylt megkötötte. Az a tény, hogy e vegyület elnyelési színe lúgban nem változik meg, szintén arra vall, hogy szabad hydroxyl esetén a sóképződéssel kapcsolatosan jön létre a színekép megváltozása.

Callow adatai azonban nem döntenek el a kérdést. Abszolút alkoholcs oldatban a dihydrofolliculin és a folliculinhydrat 280 $m\mu$ -nál fekvő elnyelési sávjai valószínűleg ketonsávok. A dihydrofolliculinból intramolekuláris átrendeződés kapcsán keton (folliculin) képződik. A folliculinhydrat (oestrotriol) pedig egy molekula víz leadása kapcsán szintén folliculinná alakul. A dihydrofolliculin és a folliculinhydratnak nátron lúgban a folliculinhoz hasonló viselkedése előre várható volt. Az a tény, hogy a folliculin methylaethere lúgban nem változtathatja meg az elnyelési színe, nem döntheti el a kérdést, mert a folliculin nagy intramolekuláris labilitása folytán lehetséges, hogy a methylaether készítése közben Callow nemcsak a phenolos hydroxylon kapott methylaethert, hanem esetleg a tautomer

enolon is. E származék változatlanul maradhat híg lúgban is. Mikroégetési és egyéb adatok hiányában e kérdés nem dönthető el. Az elmondottak úgy Pedersen-Bjergaard és Schou, mint Callow felfogásával szemben óvatosságra intenek.

Tömény sósavban a folliculin elnyelési sávja 284 $m\mu$ -ról 274 $m\mu$ -ra tolódik el. Scheibe, May és Fischer (26) szerint a ketonsáv sósavban, széntetrachloridban és chloroformban az alkoholos oldatokhoz képest közelebbről nem ismert okból 6 $m\mu$ -nyit tolódik el a rövidebb hullámhossz felé. Abs. alkoholban 284 $m\mu$ -nál van a sáv és így az eltolódás 10 $m\mu$, viszont 1 %-os alkoholban csak 5 $m\mu$.

A sexualis hormonok a fentebb említetteken kívül még a C—OH gyököt és aethylen kötést tartalmaznak. Bielecki és Henri (21), továbbá Lüthy (27) szerint az aethylen kötés sávja a Schumann ibolya határán van. A hydroxyl gyök elnyelési sávját Scheibe és Grimm (28) 186 $m\mu$ -nál, tehát szintén a Schumann-ibolya területén, találták meg. A rendelkezésemre álló spektrophograph-fal e színekpterületen nem dolgozhattam.

A carbonyl gyökhöz konjugált helyzetben lévő aethylen kötésnek az ibolyántúli részben két jellemző elnyelési sávja van, amelyek abs. olkoholban 315,5 és 234,5 $m\mu$ -nál fekszenek. E két maximum Bielecki és Henri (21) szerint oly módon jönne létre, hogy az aethylen kötés sávja a Schuman ibolya határáról 234 $m\mu$ -ra és a 284 $m\mu$ -nál fekvő ketonsáv 313,4 $m\mu$ -ra tolódna. Ezen eltolódás az aethylen kötésnek és a carbonyl gyöknök egymásra gyakorolt lazító hatásától eredne. Bielecki és Henri elgondolását nagy mértékben alátámasztja az a tény, hogy az eltolódás mértéke, frequentiában kifejezve, mindkét sávra nézve ugyanaz.

Scheibe, Rössler és Backenköhler (22), továbbá Scheibe, May és Fischer (26) Henri és Bielecki felfogását nem tartják eléggé megalapozottnak és szerintük nem valószínű e két sáv párhuzamos eltolódása. Menschick, Page és Bossert (19) az α , β telítetlen ketont egységes chromophorként fogják fel. Ma már kétségtelen, hogy a 313 és 234 $m\mu$ -nál fekvő kettős elnyelési sáv az α , β telítetlen keton sajátos sávjaiként fogható fel, illetve továbbmenőleg e két sáv α , β telítetlen keton szerkezet mellett szól. E felfogás bizonyítása Menschick, Page és Bossert (19) dolgozatában található.

Dávid a heréből biológiailag igen hatékony anyagot, a testosteront, kiisolálva abban egy hydroxyl és egy carbonyl gyököt tudott kimutatni. A mikroégetés adatai alapján fel kellett tételeznie egy kettős kötést, amelyet azonban a benzopersavas meghatározással kimutatni nem tudott. Az a tény, hogy a testosteron elnyelési színe a cholesteroléhoz hasonlít nemcsak az aethylenkötés létezését igazolta, hanem egyben annak helyzetét is megadta.

Windaus a cholesterol β , γ telítetlen ketonnak hitte. Menschick, Page és Bossert elnyelési színek vizsgálati mutatták meg, hogy a cholesterol α - β telítetlen keton.

Dávid kizárólag az elnyelési színek adatai alapján mondotta ki, hogy a testosteron α , β telítetlen keton. Feltévést Butenandt, és Hanisch, továbbá Ruzicka és Wettstein teljes mértékben igazolták. Az elnyelési színek méréseim Dávid adatait megerősítik.

A progesteron elnyelési színe abs. alkoholos oldatban Slotta, Ruschig és Fels (15) határozták meg. Ők a progesteronnal azonos cis és trans vegyületet (Luteosteron C. és D.) vizsgáltak és az α , β telítetlen ketonok egyik jellemző sávját meghatározták (240 $m\mu$). A kisebb extinctioju sávot 320 $m\mu$ -nál azonban nem észlelték. A 320 $m\mu$ -nál talált mellékmaximum alapján a progesteron, más eljárásmodok eredményeivel egyhangzóan, α , β telítetlen keton. Az a körülmény, hogy úgy a testosteron, mint a progesteron 320 $m\mu$ -nál fekvő elnyelési sávja jóval alacsonyabb, mint a cholesterolnál, ugyanakkor a 240 $m\mu$ körüli sáv extenctios értékei jól megegyeznek, arra mutat, hogy az α , β telítetlen ketonok szerkezetét illetően Henri és Bielecki felfogása helyesebb, mint Scheibe és munkatársaié.

A testosteron és a progesteronban jelenlévő chromophor tehát aethylen kötést a carbonyl gyökhöz konjugált helyzetben tartalmazó keton. A chromophor azonossága folytán a sárga test és a here hormonnak az elnyelési színek alapján való megkülönböztetése nem lehetséges.

Szerves savakkal végbemenő esterképződés az elnyelési színeket rendszerint nem változtatja meg. Gräfe adatai szerint legfeljebb 5 $m\mu$ -nyit tolódik el a sáv az ibolya felé. A progesteronacetat Gräfe adataival egyezően 5 $m\mu$ -nyi eltolódást

szenvet a rövidebb hullámhossz felé, míg a testosterondiacetat és a testosteron elnyelési színe közel azonos.

A szerves vegyületek tetemes része tömény kénsav hatására színessé válik (halochromia) Scheibe, May és Fischer (26) szerint α , β telítetlen ketonokhoz tömény kénsavat adva a hosszabb hullámhossznál fekvő (320 $m\mu$.) elnyelési sáv eltűnik, a rövidebb hullámhossznál fekvő (240 $m\mu$.) sáv pedig a vörös felé, esetleg egészen a látható határáig tolódik el. Skraup és Freundlich (29) szerint a halochromia jelensége csak konjugált helyzetű telítetlen ketonoknál lép fel és a színek változás a Scheibe és munkatársai által észlelttel azonos.

A testosteron és a progesteron α , β telítetlen keton, amelyek elnyelési színe tömény kénsavban Scheibe és munkatársai, továbbá Skraup és Freundlich adataival teljesen megegyezően változik meg.

A folliculin, az equilin elnyelési színe tömény kénsavban nem mutatja a Scheibe, May és Fischer által észlelt változást. Rădulescu (24) szerint a carbonyl gyökön molekula vegyület keletkezik. Wolf (30) szerint az acetone halochromiáját $C=O \cdot SO_2$ komplex vegyület adná. A folliculin tömény kénsavas oldatában valószínűleg Wolf elgondolásának megfelelő komplex jön létre.

A dihydrofolliculinak tömény kénsavban 365 $m\mu$ -nál van absorptios maximuma, ezen kívül egy kis extinctio maximum található 300 $m\mu$ -nál. Feltehető, hogy a 365 $m\mu$ -nál fekvő absorptios maximum a 340 $m\mu$ -nál fekvő elnyelési sáv eltolódása folytán jött létre. A 280 $m\mu$ -nak megfelelő elnyelési sáv a vörös felé 300 $m\mu$ -ra tolódva egészen alacsony extinctios értékkel szintén jelen van. Míg abs. alkoholos oldatban a 280 $m\mu$ -nál fekvő elnyelési sáv a magasabb, addig tömény kénsavban a 340 $m\mu$ -ról 365 $m\mu$ -ra tolódott elnyelési sáv dominál. Feltehető, hogy a 280 $m\mu$ -nál elnyelési sávval bíró keton alak van alkoholban és vízben túlsúlyban, viszont kénsavban fordított a helyzet. E kérdés csak elnyelési színek vizsgálatokkal biztosan nem dönthető el.

5. Quantitatív methodikai kérdések.

A sexualis hormonokat biológiai hatásaik alapján fedezték fel. Ezen élettani hatásokat használják fel a hormonok qualitativ és quantitativ meghatározására. Annak eldöntésére, hogy valamely vegyületnek van e sexualis harmonizáló hatása e módszerek pótolhatatlanok, mennyileges megállapításokra azonban csak egészen ritka esetekben alkalmasak. Allen és Doisy a rágsálók oestrusának felismerésével nagyon jól alkalmazható módszert teremtettek. Zondek (1) szerint e módszernek számos hibalehetősége van. Zimmermann (31) a folliculin meghatározására a kreatinin kimutatására szorgáló Jaffé féle nem specificus reactiot használja. Kober (11) a folliculin oldathoz tömény kénsavat és phenolsulfosavat adott, a keletkező vörös szín alapján a folliculint colorimetriánál határozta meg.

Sárga test hormon mennyileges meghatározása a folliculinál is nehezebb feladat. Allen vizsgálatai szerint a folliculin a progesteront biológiai hatásában akadályozza. Noha az általa használt Clauberg-Allen Test ezen antagonismus figyelembe vételével készült, a módszerrel kapott eredmények csupán relatívok. Így a sárga test progesteron tartalmának mennyileges meghatározására egyelőre megfelelő eljárásunk nincs. Erre vall az egyes szerzők ez irányú vizsgálatainál mutatkozó jelentős eltérés.

Péárd a férfi sexualis hormonokat qualitative (andro- és testosteron) a kappanok taréjának megnövekedése alapján határozza meg. Gallagher és Koch a kakastaréj próbát az említett vegyületek mennyileges meghatározására alkalmas módszerre dolgozták ki.

Az Allen-Clauberg és Gallagher-Koch féle eljárásmodok quantitativ szempontból nem kielégítőek. Velük csak azért dolgozunk, mert egyelőre jobb módszerünk még nincsen.

Szűrt ibolyántúli fényben a folliculin oldathoz tömény kénsavat adva 0,001 γ -ig bezárólag élénk sárgászöld fluorescentia jelentkezik. Az említettnél alacsonyabb concentratiora lemenni a kénsav saját zavaró fluorescentiája miatt nem lehet. E fluorescentia jelenségen alapuló quantitativ eljárásmod kidolgozására vonatkozó vizsgálatok most vannak folyamatban. Erre

vonatkozó kísérletek eredményeiről Kocsissal közös dolgozatban máshol számolunk be.

Mivel a sexualis hormonoknak az ultraibolyában jellemző elnyelési sávjaik vannak, egy ismeretlen töménységű sexualis hormonoldat elnyelési színeképét meghatározva a kérdéses vegyület molaris extinctiojának ismeretében az oldat hormon tartalma az $E = \epsilon c$ képlet alapján kiszámítható. A sexualis hormonokkal közel rokon D. vitaminnál Fuchs és Beck (32), Töpelmann és Schuchknecht (33) dolgoztak ki ez alapon megfelelő módszereket. Miután a kereskedelmi készítmények sexualis hormon tartalmának quantitativ vizsgálata nagyon meghaladná dolgozatom keretét, erről egy későbbi külön dolgozatban számolok be.

A sexualis hormonok biológiai hatását a jövőben is a biológiai módszerek adják meg. A quantitativ spectralanalysis pedig a készítmények hormontartalmát mennyilegesen határozná meg. A két eljárásmód egymást nem zárja ki, hanem egymást kölcsönösen kiegészíti.

6. Kereskedelmi készítmények.

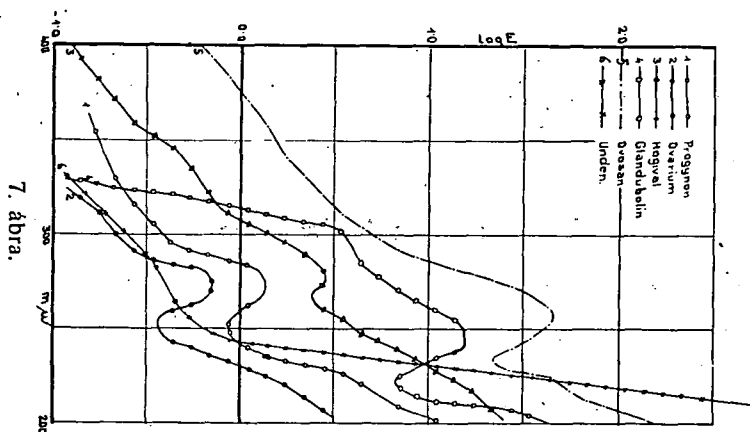
Berthold és Brown-Séquard a 19. században fedezték fel biológiai hatásaik alapján a sexualis hormonokat. Felfedezésüket sokáig kételkedéssel fogadták. Köhler (1915) a szervkivonatokkal elért therápiás eredményeket részben autosuggestiora, részben nem specificus fehérje hatásra vezeti vissza, Halban, Esch a szervkivonatok biológiai hatékonyságát nagyon is kétségesnek tartják. Zondek (1) egyazon gyár által petefészek, here és sárga test kivonatokként forgalomba hozott gyári készítmények biológiai hatását teljesen azonosnak találta. Zondek (1919) mindezek alapján hangsúlyozza, hogy az akkori gyári készítményeknél a biológiai hatás inkább attól függött, hogy melyik gyár hozza forgalomba a készítményt, mint attól, hogy melyik szerv kivonata.

A sexualis hormonok izolálása és synthetisálása újra az experimentális és gyógyító orvostudomány előterébe állította a sexualis hormonokkal összefüggő kérdéseket. Anyagi nehézségek miatt a biológiai vizsgálatok túlnyomó részét még ma is nem a kristályos hormonokkal, hanem a kereskedelmi készítményekkel végezzük.

ményekkel, amelyek rendszerint szervkivonatok, végzik. Az egyes szerzők adatai között mutatkozó lényeges eltérések esetleg onnan erednek, hogy e készítmények talán nem minden esetben tartalmazták a megadott hormon feleséget. Így szükséges volt a magyar gyógyszergyárak által forgalomba hozott készítményeknek megvizsgálása is. E vizsgálat főbb eredményeiről egy korábbi dolgozatomban már beszámoltam (34).

a) *Petefészek hormont tartalmazó készítmények.*

A folliculin vízben való csekély oldékonyságára való tekintettel a koncentráltabb folliculin készítményeknél a hormon olíva olajban van oldva. Az olíva olaj igen erős saját fényel-

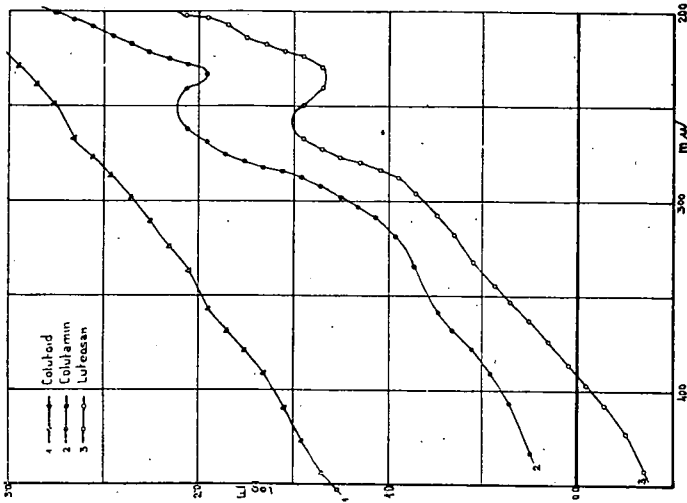


nyelése zavar. Ezért ezen olajos készítmények vizsgálatával egyelőre nem foglalkoztam. Meghatároztam a következő vizes folliculin készítmények elnyelési színeképét: Ovosan és Hogival (Chinoin), Extr. Ovarii (Egger), Unden (I. G. Farbenindustrie), Glandubolin (Richter), és végül a Progynon (Schering-Kahlbaum).

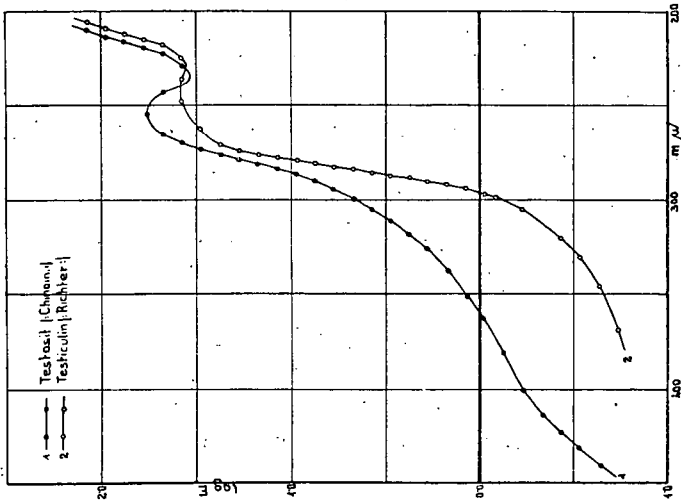
A Progynon és az Ovarium absorptios maximuma 276 $m\mu$ -nál fekszik. Ezen kívül 360 és 224 $m\mu$ -nál észlelni még mellékmaximumokat. (1. sz. rajz). A Hogival elnyelési színeképe az előbbiekhöz nagyon hasonlít, azonban az absorptios maximuma kissé a vörös felé (278 $m\mu$) van eltolva. Mellékmaximumai 336 és 222 $m\mu$ -nál fekszenek.

Az Ovarium és a Progynon, továbbá a kristályos follicu-

lin híg alkoholos oldatának az elnyelési színe teljesen meg-
egyeznek. A Hogivalnál észlelt kisfokú eltolódás valószínűleg
a praeparatumhoz hozzátett konzerváló szer hatására jön létre.
Tehát e három készítmény a kristályos folliculinnal azonos
hormont tartalmaz.



8. ábra.



9. ábra.

A Glandubolin elnyelési színe az előzőktől lényegesen
eltér. Apsorptios maximuma 240 $m\mu$ -nál, a mellékmaximum
310 $m\mu$ -nál, a minimum 211 $m\mu$ -nál van. A többi follicularis
hormonkészítménytől való eltérés miatt meghatároztam a Gland-

dubolinban oldásra kerülő kristályos anyagot is, amely a többi kristályos folliculinnal azonos.

Az Ovosan absorptios maximuma $257\text{ m}\mu$ -nál, mellék-maximuma $2279\text{ m}\mu$ -nál fekszik. Az Ovosan és a Glandubolin az α , β telítetlen ketonokra jellemző sávokat adják. Ennek oka valószínűleg az, hogy a folliculin akár a konzerváló szer hatására (Glandubolin) akár magában a szervezetben (Ovosan) két hydrogen atom lehasadásával α , β telítetlen ketonná oxydálódik.

A folliculinnak már kristályos állapotban kizárólag a levegőn való állás hatására végbemenő α , β telítetlen ketonná való oxydatioja természetesen oldatban még könnyebben végbe megy. A Progynon, Extr, Ovarii és a Hogival az α , β telítetlen keton sajátos sávjait szintén mutatják, csak hogy a Glandubolinnál és az Ovosannál lényegesen kisebb mértékben. Valószínűleg a szervezetben a bevitt folliculin dehydrogenisatioja szintén végbemegy, sőt ezen fokot meg is haladja.

A Glandubolinnal elért therápiás eredmények arra mutatnak, hogy talán mindegy, hogy magát a folliculint vagy pedig ezen α , β telítetlen folliculint alkalmazzuk e a gyógyászatban. E kérdés eldöntésére további biológiai vizsgálatok szükségesek.

Az I. G. Farbenindustrie nagy hatékonyságú folliculin készítménye, az Unden, elnyelési színeke lényegesen eltér az előbb ismertetett anyagokétól. A lapos felszálló ágon $274\text{ m}\mu$ -nál kis kidomborodás van.

A folliculin a fent említettek szerint a szervezetben eléggé gyorsan eloxydálódik. A therápiás hatás tartósabbá tételére legújabbán a folliculin substitutios termékeit hozzák forgalomba. Így a Schering-Kahlbaum a folliculin benzoesavas esterét állítja elő. Az I. G. Farbenindustrie úgy látszik, hogy a folliculinnak a carbonyl gyökén hajt valamely átalakítást végre, amelynek a készítmény intensivebb és tartósabb hatását köszöni. A $274\text{ m}\mu$ -nál mutatkozó kis extinctiojú sáv a folliculin substitutios termékének folliculinná való vissza alakulásától származhat.

A folliculin a szervezetben Brunelli (35) szerint fehérjéhez van kötve. Gallott és Roussel (36) csak lúgos hydrolysis után észlelték a terhes vizeletben tömény kénsav hatására a sárgászöld szín felleptét. Chevallier, Cornil és Verdollin (37) a folliculinra jellemző elnyelési sávot ($280\text{ m}\mu$. körül) csak a terhes

vizelet híg lúggal való hydrolysis után észlelték. A folliculin eszerint a szervezetben nem szabad állapotban van jelen és így a mesterségesen substituált készítmények therápiás hatása az élettani viszonyoknak esetleg jobban megfelel, mint a tiszta folliculin készítményeké.

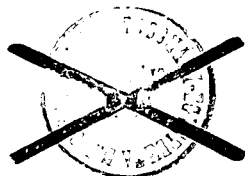
A kereskedelmi folliculin készítmények a színeképelemzés szerint három csoportra oszthatók: 1. Progynon, Extr. Ovarii és Hogival (a kristályos folliculinnal azonos hormon), 2. Glandubolin és Ovosan (a folliculinnak valószínűleg oxydatios termékei) és 3. az Unden.

b) A sárga test hormont tartalmazó kereskedelmi készítmények.

A magyar gyógyszergyárak három sárga test hormont tartalmazó készítményt hoznak forgalomba: Colutamin és Colutoid (Richter) és a Luteosan (Chinoin). A Colutoid oliva olajos oldatban van forgalomban. Kérésemre a Richter gyár a Colutoidot alkoholos oldatban bocsátotta rendelkezésemre. 200 és 450 m μ . között fokozatosan felszálló ágot kapunk, melynek 240 és 320 m μ . körül kis kidomborodása van. Slotta, Ruschig és Fels (15) szerint a Luteosteron A. és B. színeképének felelhetne meg a felszálló ág, míg a két kidomborodás a Luteosteron C. és D.-től (progesteron) eredhet.

A Colutamin és a Luteosan vizes oldatok, amelyek mindegyikénél a kristályos progesteron híg alkoholos oldatával meg egyezően 255 m μ .-nál van az absorptios maximum. Az extinctios értékek közötti eltérés concentratio különbségre vezetendő vissza (8. sz. rajz).

A Colutamin és a Luteosan színeképük alapján a kristályos progesteronnal azonos hormont tartalmaznak. Ezen megállapítás azért érdekes, mert míg a Luteosanban nincs fehérje, addig a Colutamin a gyári megadás szerint, fehérjét tartalmaz. A benne foglalt fehérje úgy látszik, hogy nem a progesteron aethylen kötéséhez kapcsolódik. A progesteronenolacetat elnyelési sávja a progesteronhoz képest 5 m μ .-nyit tolódott el az ibolya felé. Minthogy a Colutamin elnyelési sávja a Luteosan, illetve a progesteronéhoz képest kis mértékben bár, az ibolya felé van eltolva, lehetséges, hogy a Colutaminban a fehérje mint



progesteronenolester van jelen. A progesteron carbonyl gyökén erősebb változás nem történhetik, mert akkor új sáv lépne fel.

A Colutaminban hatszor annyi progesteron van, mint a Luteosanban, ami azzal magyarázható, hogy a fehérjékhez kapcsolt progesteronnak vízben való oldékonysága nagy mértékben nő. Természetesen a Colutamin hatszoros progesteron tartalma nem jelent szükségszerűleg hatszoros biológiai hatékonyságot is a Luteosanhoz képest. Lehetséges, hogy a progesteronnak a fehérjéhez kötött volta annak biológiai hatását is csökkenti. E kérdés csak biológiai kísérletekkel volna eldönthető.

Brunelli (35) szerint a szervezetben a fehérje a folliculinál szemben hord-tevékenységet (Vehikel-functio) fejt ki. Úgy látszik, hogy e jelenség a progesteronnal szemben is fennáll. A fehérjék esetleges anaphylactogen hatása miatt a szervkivonatokat a gyógyszergyárak fehérjetelenítették. A fehérjék kicsapása az említett fehérje-hormon kapcsolódás folytán a sexualis hormonokat is eltávolíthatja az oldatból. Abderhalden javaslatára a szervkivonatokat, fehérjétől való mentesítés céljából, tryptikus lebontásnak vetették alá. Az ily módon nyert készítmények azonban Zondek vizsgálatai szerint nem mutattak sexualis hormon hatást. Így, vagy maga a sexualis hormon is elbomlik a trypsin hatására, vagy a sexualis hormon a fehérje lebontása következtében csekély oldékonysága miatt kicsapódik. Köhler, Esch, stb. elgondolását, hogy a proteinek a sexualis hormonok biológiai hatásában szerepet játszanak, oly alakban fenntarthatjuk, hogy a fehérjék a sexualis hormonokkal szemben hordtevékenységet fejtenek ki és így azok biológiai hatását bizonyos fokig esetleg megváltoztatják.

c) *Here hormont tartalmazó készítmények.*

A magyar gyógyszergyárak here hormonkészítményeinek a Testositnak (Chinoin) és az Extr. Testiculinak (Richter) elnyelési sávja a testosteron híg alkoholos oldatának megfelelően 254 m μ -nál fekszik. Az Extr. Testiculi absorptios minimuma 229 m μ -nál, a Testosité 235 m μ -nál van. A Testositnál kissé a vörös felé van eltolva az absorptios maximum valószínűleg a készítményben lévő konzerválószernek a színekre gyakorolt befolyásának megfelelően. A Testosit és az Extr. Testiculi

a színképelemzés szerint tehát a kristályos testosteronnal azonos hormont tartalmaznak (9. sz. rajz).

A kereskedelmi készítmények az elnyelési színképvizsgálatok alapján tényleg a megadott hormonokat tartalmazzák. Így Zondek (1919) azon megállapítása, hogy nagyon is kérdéses a szervisولاتok sexualis hormontartalma az általam vizsgált készítményekre nem érvényes.

Dolgozatom a m. kir. Ferencz József Tudományegyetem általános és szervesetlen vegytani intézetében készült.

A tanítvány legmélyebb tiszteletével és hálájával mondok köszönetet e helyen is az intézet igazgatójának, Dr. Kiss Árpád egyetemi tanár úrnak, hogy a kérdés kitűzésével, a vizsgálatok állandó irányításával, továbbá intézete felszerelésének rendelkezésemre bocsátásával munkám sikeres elvégzését lehetővé tette.

Über die Absorptionsspektren der Sexualhormone.

von Dr. BLASIUS BUGYI.

Es wurden die Extinctionskurven einiger kristallinisch dargestellten Sexualhormone in verschiedenen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur aufgenommen. Das Folliculin der Fabriken Chinoïn, Richter, Hoffmann und La Roche, ferner die drei Follikelhormonpräparate der Fabrik Henning weisen — im Einklang mit den Beobachtungen von Butenandt und Störmér, bzw. Dingemans, Kober, Reerink und van Wijk — in absoluter alkoholischer Lösung bei 284 $m\mu$. ein Absorptionsmaximum und 250 $m\mu$. ein Absorptionsminimum auf. Die von v. Euler, Burström, Pulkki und Hellström, bzw. Morton untersuchten Verbindungen sind mit den von uns untersuchten Substanzen nicht identisch.

Die kristallisierten Folliculinpräparate stellen auf Grund ihrer Absorptionsspektren ein Gemisch folgender drei Verbindungen dar: 1. Folliculin (Ketohydroxyoestrin, Absorptionsmaximum bei 284 $m\mu$.), 2. ein α , β ungesättigtes Keton (Absorptionsmaxima bei 240 und 320 $m\mu$.), 3. und eine Verbindung unbekannter chemischen Struktur (Absorptionsmaximum 265 $m\mu$.), welche bei dem, aus dem Harn der Equide isolierten, Folliculin als Beimengung auftritt.

Von den von uns untersuchten Folliculinhaltigen Handelspräparaten enthalten das Hogival (Chinoin). Extr. Ovarii (Egger) und das Progynon (Schering-Kahlbaum) ein, mit dem kristallisierten Folliculin identisches Hormon.

Das Folliculin scheint unter Luftenwirkung zu einem α , β ungesättigten Keton dehydriert zu werden, welches als erstes Zwischenprodukt der Oxydation des Folliculins aufgefasst werden kann. Die biologische Aktivität dieser Verbindung ist der des Folliculins höchstwahrscheinlich sehr nahestehend. Dieses α , β ungesättigte Keton ist im Glandubolin (Richter) und Ovosan (Chinoin) enthalten. Das Unden (I. G. Farbenindustrie) kann als ein an der Carbonylgruppe verändertes, biologisch hochwirksames Umwandlungsprodukt des Folliculins aufgefasst werden.

Das Dihydrofolliculin weist bei 280 und 340 m μ . Absorptionsbanden auf. Die bei 280 m μ . beobachtete Absorptionsbande des Dihydrofolliculins (Oestrodiol) und des Follikelhormonhydrates ist auf die durch Tautomerisation entstandene Ketoform der genannten Verbindungen zurückzuführen. Die Veränderung des Absorptionsspektrums in alkalischer Lösung ist durch die Enolsalzbildung bedingt. In Salzsäure wird die Absorptionsbande des Folliculins schwach nach Violette verschoben.

Folliculin, Dihydrofolliculin und Equilin weisen unter Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure im filtrierten Ultraviolett Licht eine gelblichgrüne Fluoreszenz auf. Diese Erscheinung kann zu der quantitativen Bestimmung der Folliculin-derivate herangezogen werden. In konzentrierter Schwefelsäure wird das Absorptionsspektrum des Folliculins verändert. (Figuren 3. und 4.).

Das Absorptionsspektrum des Progesterons stimmt mit den Angaben von Slotta, Ruschig und Fels (15) überein. Das Colutamin (Richter) und das Luteosan (Chinoin) enthalten eine, mit dem kristallisierten Progesteron identische Substanz. Das Colutoid (Richter) besteht wahrscheinlich aus Luteosteron A. und B., enthält aber auch ein wenig Progesteron.

Das Testosteron liefert, gemäss der Beobachtungen von Dávid (17), ein dem Cholestenon sehr ähnliches Absorptionsspektrum. (Figur 4.) Das Absorptionsspektrum des Androste-

rons ähnelt gewissermassen dem des Testosterons. Das Testosit (Chinoin) und das Extr. Testiculi (Richter) enthalten ein, mit dem kristallisierten Testosteron identisches Hormon.

Da das Chromophor des Testosterons, Progesterons und des Ovosans die den allen gemeinsame Carbonylgruppe und die zur Ketogruppe α -ständige Aethylenbindung enthalten, konnte die grosse Aehnlichkeit der Absorptionsspektren vorausgesagt werden.

Das Absorptionsspektrum vom Progesteronacetat und Testosterondiacetat zeigen im Vergleich zu den Ausgangsstoffen fast keine Verschiebung.

Die Absorptionsspektren des Progesterons und des Testosterons werden in konzentrierter Schwefelsäure analog anderer α , β ungesättigter Ketone verändert.

Die Absorptionsspektralanalyse ermöglicht die quantitative Bestimmung der Sexualhormone.

Herrn Professoren Schoeller, Callow und Westphal, ferner den Fabriken Boeringer, Chinoin, Egger, Hoffmann und La Roche, Henning, I. G. Farbenindustrie, Richter, Schering-Kahlbaum sei um die freundliche Überlassung der untersuchten wertvollen Stoffe auch an dieser Stelle innigst gedankt.

Irodalom.

1. B. Zondek: Die Hormone des Ovariums und der Hypophysenvorderlappen. Berlin, J. Springer, 1931.
2. Á. v. Kiss és M. Gerendás: Acta chem. min. phys. Univ. Seged, 4, (1935) 272 és 5, (1937) 153.
3. K. Pedersen-Bjergaard és S. A. Schou: Quart. Journ. Pharm, 8, (1935) 669.
4. B. Zondek: Naturw. 21, (1933) 33.
5. H. Lettré és H. H. Inhoffen: Sterine, Gallensäuren und verwandte Naturstoffe, Stuttgart, F. Enke, 1936.
6. A. Butenandt és I. Störmer: Z. physiol. Chem. 191, (1930) 143 és 208, (1932), 129.
7. E. Dingemanse, S. Kober, E. H. Reerink és A. v. Wijk: Biochem. Z. 240, (1931) 265.
8. H. v. Euler, D. Burström, R. Pulkki és H. Hellström: Arkiv f. Kemi. 11, (1932) 5.

9. R. A. Morton: The Application of absorptionspectra to the study of vitamins and hormones.
10. R. K. Callow: The Biochem. Journ. 30, (1936) 906.
11. S Kober: Biochem. Z. 239, (1931) 209.
12. A. Butenandt, U. Westphal és W. Hohlweg: Z. physiol. Chem 227, (1934) 84.
13. U. Hartmann és A. Wettstein: Helv. chem. Acta, 17, (1934) 878.
14. W. M. Allen és O. Wintersteiner: Science, 80, (1934) 190 és Journ. Biol. Chem., 107, (1934) 84.
15. K. H. Slotta, H. Ruschig és E. Fels: Ber. dtsch. Chem. Ges. 67, (1934) 1270, 1624.
16. U. Westphal: Naturw. 24, (1936) 696.
17. K. Dávid: Acta brevia Neerlandica. 5, (1936) No: 5/6.
18. I. M. Heilbron, R. A. Morton és W. A. Sexton: Journ. Chem. Soc. (1928) 47.
19. W. Menschick, I. H. Page és K. Bossert: Liebigs Ann. 495, (1932) 225.
20. E. P. Carr és H. Stücklen: Z. phys. chem. (B) 25, (1934) 57.
21. V. Henri és J. Bielecki: Ber. dtsch. Chem. Ges. 46, (1913) 47, (1914) 1690.
22. G. Scheibe, G. Rössler és F. Backenköhler: Ber. dtsch. Chem. Ges. 58, (1925) 586. G. Scheibe, R. Römer és G. Rössler: Ber. dtsch. Chem. Ges. 59, (1926) 2617. G. Scheibe, F. Backenköhler és A. Rosenberg: Ber. dtsch. Chem. Ges. 59, (1926) 2623. G. Scheibe, E. Felger és G. Rössler: Ber. dtsch. Chem. Ges. 60, (1927) 1406. G. Scheibe: Z. Elektrochem. 34, (1928) 498.
23. E. Shelow: Bull. Basic. Research. Inst. 3, (1931) 175.
24. D. Rădulescu: Z. phys. Chem. (B) 5, (1929) 30.
25. A. Ley: Z. phys. chem. 233, (1920) 405.
26. G. Scheibe, F. May és H. Fischer: Ber. dtsch. chem. Ges. 57, (1924) 1330.
27. A. Lütty: Z. phys. chem. 107, (1923) 285.
28. G. Scheibe és F. Grimm: Z. Elektrochem. 31, (1925) 474.
29. S. Skraup és L. Freundlich: Liebigs Ann. 431, (1923) 243.
30. K. L. Wolf: Z. phys. chem. (B) 3, (1929) 128.
31. W. Zimmermann: Z. physiol. Chem. 233, (1935) 257.
32. L. Fuchs és Z. Beck: Pharmazeutische Presse 1933.
33. H. Töpelmann és W. Schucknecht: Z. Vitaminforschung. 4, (1935) 111.
34. B. Bugyi: Z. ges. exp. Med. sajtó alatt.
35. B. Brunelli: Arch. intern. pharmacodyn. 49, (1935) 262.
36. G. Gallott és G. Roussell: Compt. rend. Soc. Biol. 119, (1935) 4249.
37. A. Chevallier, L. Cornil és J. Verdollin: Bull. acad. méd. 114, (1935) 171.

Mitteilung aus dem Mineralogisch-Geologischen Institut der Kgl. Franz-Josef
Universität in Szeged.

Direktor: Prof. S. v. SZENTPÉTERY.

Titanomagnetithältige Gesteine der Vaskapugegend vom Bükkgebirge in Ungarn.

Von:

S. v. SZENTPÉTERY (Szeged).

Im südlichen Teile des gabbroidalen Zuges des Bükkgebirges neben dem Vaskapu (Eisernes Tor) liegt eine beträchtliche Ultrabasitmasse von differentiationeller Entstehung, an deren östlicher und nordöstlicher Seite Gabbro, am östlichen Fusse sogar auch Diabas nachgewiesen werden kann. Sowohl den Ultrabasit, wie auch den Gabbro charakterisiert ein verhältnismäßig großer Gehalt an Titanomagnetit.

Diesen Ultrabasit haben auch die früheren Forscher des Gebirges bereits gekannt. Abgesehen von diesen Beschreibern, von denen KOBELL den hiesigen Peridotit für ein Mineral haltend, ihn Wehrlit nannte, ist die Beschreibung des MORITZ v. PÁLFY von Jahre 1910 (6) besonders erwähnenswert. PÁLFY hat außer der Beschreibung auch die Menge der erzigen Masse betreffend wertvolle Berechnungen vollzogen. Ich muß auch erwähnen, daß JOSEF SZABÓ bereits im Jahre 1871 auch den Diabas aufzählt (2). Die Umgebung des Fundortes hat ZOLTÁN SCHRÉTER geologisch detailliert aufgenommen (7). Den Majorberg und die Vaskapugegend mit dem Ultrabasitvorkommen habe ich im Jahre 1917 das erstemal untersucht und habe die Genesis der

* Diese Abhandlungen habe ich in der III. Klasse der Ungarischen Akademie der Wissenschaften am 26 April 1937 vorgetragen und sie wird im „Matematikai és Természettudományi Értesítő“ Bd. LVI. in ungarischer Sprache erscheinen.

Ultrabasit nenne ich als einen Sammelnamen, um die Langwierigkeit zu vermeiden, den hier vorkommenden Gabbroperidotit, Peridotit, Gabbropyroxenit, Pyroxenit, Gabbrohornblendit, Hornblendit und andere Gesteinsarten.

Masse nicht für eine solche gefunden, wie die früheren Forscher (8); seit damals habe ich sie öfter durchforscht, am detailliertesten im Jahre 1935, hauptsächlich die Entstehung betreffend, aber öfter beschäftigte ich mich auch mit den Gesteinen selbst (9—13, 15). Die Ergebnisse kann ich auf Grund der neueren (bis 1935) Forschungen und Untersuchungsergebnissen im folgenden zusammenfassen:

Das Vorkommen befindet sich SÖ-lich von der Gemeinde Szarvaskő, an der N-Seite des Vaskapu, in dem Waldteile Zsindelorum (Kecskefark), wo man es von dem Abhang des Majorberges (von Majorlápá) gegen S. bis zu Határlápá verfolgen kann. Ein beträchtlicher Grubenstollen, unter demselben ein kleinerer Schürfstollen, darüber kleinere Schürfstollen, der Aufschluß der Majorlápá und der Határlápá erleichtern die Arbeit der Forschung. Ganz unten am O-Abhange erscheint Ophitdiabas (Hornblendeaugitdiabas) in kleineren und größeren Felsen, dieser übergeht bald in Gabbrodiabas (großkörniger Hornblendeaugitbiotitdiabas), dieser wiederum in Gabbro (Diallagaugithornblendegabbro). Der Gabbro wird gegen W an mehreren Stellen stark basisch und im mittleren Teile der Berglehne, aber mancherorts auch in der Majorlápá, übergeht er meist stufenweise in Ultrabasit. Den Ultrabasit selbst deckt von oben Karbonsediment, auf der W-Seite an einer Stelle Diabas. Im N auf den oberen Teilen des Majorberges ist Spilitdiabas vorhanden.

Von diesen sind die eigentlichen titanomagnetithaltigen Gesteine die Gabbros und Ultrabasite, weil das Erz der Diabasarten vorherrschend Ilmenit ist, das minimale Erz der sauren Gesteine der Gänge und der Lagergänge ist oft separat Magnetit und Ilmenit.

Der hypabissische Ophitdiabas liegt an dieser Stelle der gegenwärtigen Oberfläche in einem tieferen Niveau, als der Gabbro und der Peridotit von tieferem Typus. Die Ursache dieser eigentümlichen Lage habe ich schon früher klargelegt (8, 12), hier erwähne ich nur so viel, daß die in dieser Gegend allgemein vorkommenden Rutschungen, die ganze Reihe der Verwerfungen einen guten Stützpunkt zu der tektonischen Erklärung geben.

Dieser südliche basische Rand des Szarvaskőer gabbroi-

dalen Zuges ist infolge einer magmatischen Differenzierung entstanden, wie größtenteils dieselbe Differenzierung auch die aus vielerlei Arten bestehenden Gesteinsserien des ganzen Eruptivzuges hervorgebracht hat (10). Die Differenzierung offenbarte sich hier im südlichen Teile hauptsächlich in der Entstehung der großen Ultrabasitmasse und der saueren Gänge und Lagergänge, obzwar wir aus mehreren Daten hie und da auch auf schlierige Spaltung folgern können. Zwischen den entstandenen basischen und saueren Gesteinen finden wir auch hier an mehreren Stellen den stufenweisen Übergang, welcher in dem nach N gelegenen Hauptteil des Zuges beinahe vollkommen genannt werden kann. Der stufenweise Übergang ist auch zwischen dem Auskristallisierungsgrad der auf verschiedenen Niveaus ausgebildeten Arten vorhanden, wie im Hauptteile des Zuges. *Die Identität der Gesteine, sowie auch die große Ähnlichkeit der Vorkommensverhältnisse machen es unzweifelhaft, daß dieser südliche Teil mit der Hauptmasse unter der breiten Sedimentdecke organisch zusammenhängt, welche Decke sich zwischen ihnen längs des Egertales hinzieht.*

Bei der Entstehung der aus dem ursprünglichen Gabbromagma entstandenen (8) vielerlei Gesteinen, den ganzen Zug betrachtet, spielt außer der normalen und der Liquefaktionsdifferenzierung auch hie und da die Einschmelzung eine Rolle, aber hier in der Gegend des Ultrabasits denke ich hauptsächlich auf die Gravitationsdifferenzierung der Kristallisationsprodukte (12.). Die Assimilationserscheinung konnte ich hier nur an den äußersten Rändern nachweisen, wo die an Mineralbildnern etwas reicheren Teile mit den sandigen Sedimenten in Kontakt gekommen sind. Hier haben sich der Quarzdiabas, der Quarzdioritporphyrer usw. ausgebildet. Die Entstehung der in der Majorlápa auffindbaren sauren Pegmatit- und Aplitgänge ist eigentlich eine Folge der Abspaltung ultrabasischer Teile. Auf schlierige Spaltungen können wir nur in der Felsenschlucht der Majorlápa und an einigen Stellen des Vaskapuer Stollens folgern.

In der Majorlápa, welche den eruptiven Körper in der Länge von zka 200 m durchschneidet, erscheint der Ultrabasit aber nur an paar kleineren Stellen und so mit dem Gabbro abwechselt. Der Übergang der einzelnen Gesteine in einander

ist manchmal genügend schnell, doch ist die Stufenförmigkeit vorhanden. Es sind aber auch schärfere Grenzen vorhanden, wie beiläufig beim von unten gerechneten 192-ten m. Bei solchen Stellen denke ich daran, daß in dem infolge der Liquefaction ineinander bereits unlösliche Teile gegliedertem Magma nachträglich Bewegungen vorgekommen sind, als die bereits getrennten Magmateile in einander gedrungen, aber sich mit einander nicht vermischt haben. An diesen Stellen wechseln auf manchmal nur ein paar dm kleinen Gebieten unregelmäßig mit einander die hauptsächlich aus Feldspaten, oder aus femischen Mineralien oder aus Titanomagnetit bestehenden Teile ab, oder normale Gabroidteile und Peridotitpartien lösen sich mehrmal ab. Es kommen auch aus reinem Titanomagnetit bestehende Schnüre und Nester vor. Auf Grund dieser und auch anderer Erfahrungen kann man auch voraussetzen, daß einer der infolge der Liquefaction entstandenen Magmateile dünnflüssiger war als der andere.

Die petrographische Mannigfaltigkeit der Gabbroarten ist durch die Assoziation der femischen Mineralien hervorgerufen und zwar hauptsächlich durch die fortwährende Veränderung des Verhältnisses der Menge des Diablasses, des Hypersthens und der Hornblende zu einander, manchmal auch das Fehlen eines derselben. Dazu kommt noch, daß neben diesen auch der Diopsid, der Augit, manchmal der Biotit, selten der Olivin und der Bronzit in wechselnder Menge eine Rolle spielen. Der Titanomagnetit ist auch im normalen Gabbro beständig beträchtlich, aber nur selten in großer Quantität vorhanden, so daß er nur selten eine klassifizierende Rolle spielt.

Die Kombinationen der erwähnten femischen Mineralien wechseln schnell und öfter, aber beinahe immer mit stufenweisen Übergang ab. Diese Abwechslung in diesem Gabbroteil von ziemlich ähnlicher chemischer Zusammensetzung wurde gewiß vom Zusammenwirken mehrerer physikochemischer Umstände erwirkt. Als Erklärung müssen wir außer der Rolle der Mineralbildner natürlich noch die Druck- und Temperaturverschiedenheiten, resp. die Verschiedenheit der Abnahmegeschwindigkeit aufnehmen. Beim Beurteilen der Rolle der Mineralbildner müssen wir gewisse Umstände, wie z. B. die große Häufigkeit der Hornblende besonders in Betracht ziehen.

Bei der Frage der Häufigkeit der Hornblende scheinen zwei Umstände von Wichtigkeit zu sein: Der eine Umstand ist der, daß das Intervallum der Auskristallisierung und der Verbleibung der Hornblende zwischen sehr weiten Grenzen schwankt; der zweite ist das, daß das hiesige Gabbroidmagma der Hornblende gegenüber eine große Lösungsfähigkeit besitzt. Dem kann man es zuschreiben, daß es Gesteine gibt, in denen die Ausscheidung der Hornblende bereits in einem gewissen Stadium der Ausscheidung des Diallags begonnen hat, sich mit dem Diallag auch perthitisch zusammenwob und nur nach der Ausscheidung sämtlicher übriger Gemengteile zu Ende gelangte. In einzelnen Gesteinen hingegen ist die Hornblende größtenteils, manchmal auch ganz das letzte Ausscheidungsprodukt, welches sämtliche übrige Mineralien in sich eingeschlossen hat. Ich bemerke noch, daß ich es der Wirkung der bei der Bildung der Hornblende eine Rolle spielenden Mineralbildner zuschreibe, daß die an Hornblende besonders reichen Gesteine sowohl unter den Gabbros, als auch unter den Ultrabasiten (Gabbrohornblendit, Hornblendit u. s. w.) eine bedeutende Korngrösse besitzen; manchmal sind sie direkt grobkörnig.

Aber auch die olivinhältigen Gabbros sind gute Beispiele dieser Veränderungen („isotektische Differenzierung“ DOELTER) in dieser im großen ganzen homoeochemischen Gabbroserie, denn das Erscheinen des Olivins verursacht bei den Gabbros keine größere chemische Abweichung, weder bei der Kieselsäure, weder die FeMg-Oxyde betreffend. Gerade diese chemische Ähnlichkeit zeigt, daß diese abwechselnde Paragenesis der femischen Mineralien nicht die Einschmelzung fremder Substanzen (Karbonsediment) hervorgerufen hat, an was ich früher dachte, sondern daß sie ein Ergebnis hauptsächlich Veränderungen physikochemischer Verhältnisse ist.

Unter den Gabbros der Vaskapugegend ist der häufigste der *Diallaghornblendegabbro*; in welchem unter den femischen Silikaten bald der Diallag, bald die Hornblende vorherrscht. Biotit ist selten und wenig vorhanden. Neben dem Diallag ist beinahe in jedem Gestein (sowohl im Gabbro, als auch im Ultrabazit) mehr weniger monokliner Pyroxen (Diopsid, Augit, Titanaugit) zu finden, aber weil das gesamte Quantum derselben neben dem Diallag gewöhnlich untergeordnet, manchmal

sogar gering ist, deshalb erwähne ich bei den Gesteinsbenennungen meist nur den Diallag allein. Es ist ein seltener Fall, daß eines von diesen mit dem Diallag gleichwertig ist; ein solches Gestein ist der *Diallagaugitgabbro*, in welchem außer dem Diallag der Diopsidaugit wesentlich ist. Ziemlich häufig ist der *Diallaggabbro* mit minimaler Hornblende und *Hornblendegabbro* mit minimalem Diallag; in beiden ist spärlich Biotit. Im oberen Teile des Eruptivums der Majorlápa herrscht der *Hornblendebiotitgabbro* oft mit ein wenig Augit, daneben kommt spärlich *Biotithornblendeaugitgabbro* vor. Am unteren Teile der Majorlápa ist der *Diallaghypersthengabbro* häufig, in welchem manchmal auch die Hornblende zu einer Rolle kommt: *Diallaghypersthenhornblendegabbro*, welcher die vorherrschende Gabbroart des N Hauptteiles des Zuges ist und welchen ich seiner Zeit als Szarvasköer Gabbro von normalen Typus (8) benannte. Eigentümlich ist die Rolle des Olivins in diesem Teile der Vaskapugegend: er beschränkt sich sozusagen nur auf den schmalen Streifen neben der Peridotitmasse und auch dort ist er nicht überall zu finden. Dieser *Olivingabbro* übergeht sehr schnell in *Gabbroperidotit*, resp. in Peridotit. Sehr selten kommt der *Troktolith* vor, welcher hier so ist, daß im überwiegend vorherrschend aus Feldspat bestehenden Gestein wenige Olivinkörner vorhanden sind. Erwähnenswert ist noch der *Titanomagnetitgabbro*, welcher in der Majorlápa an einigen Stellen vorkommt und entweder eine zum Anorthosit sich nähernde Gabbroart ist, oder übergeht der Diallaghornblendegabbro in ein solches Gestein, welches hier und dort auch mit reinen Erzstreifen abwechselt.

Ebenso verändert sich die Menge der herrschenden feinschichtigen Mineralien in der ultrabasischen Grenzmasse, wo der Peridotit vorherrscht, der Diallagit untergeordnet und der Hornblendit sehr spärlich ist. Zwischen den Gabbros und den Ultrabasiten ist jeder mögliche Übergang vorhanden. Ein solches Übergangsgestein ist der *Gabbrodiallagit* mit vorherrschendem Diallag, mit wenig Augit, Diopsid, Bronzit, Hornblende, welche letztere sich manchmal anhäuft; spärlich ist der Biotit. Eine seltene Art ist der *Gabbrohornblendit*, gewöhnlich mit mehr — weniger monoklinem Pyroxen. Das häufigste

Übergangsglied vertritt der *Gabbroperidotit* mit Diallag und Hornblende.

Unter den Olivingesteinen ist das häufigste der *Diallaghornblendeperidotit* (Wehrlit TRÖGER mit 10 % Hornblende), in welchem aber bald der Diallag, bald die Hornblende neben dem Olivin vorherrscht. Der Titanomagnetit wächst manchmal sehr: jener *Titanomagnetitperidotit* ist sehr häufig, in welchem die Menge des Diallags und der Hornblende sich stark zum Nachteil des Olivins vermehrt. Aber es sind auch solche an Titanomagnetit sehr reiche Gesteine, in welchen neben dem Magnetit und dem Olivin nur der Diallag vorkommt. Der reine *Diallagperidotit* (Wehrlit ROSEBUSCH und NIGGLI) erscheint in der Gegend nur sehr selten. Der *Hornblendediallagperidotit* übergeht an mehreren Stellen in *Hornblendeperidotit*, welcher oft sehr grobkörnig ist. Der Hornblendeperidotit übergeht ebenfalls häufig in Titanomagnetitperidotit. Selten, doch es kommt auch *Diallagbronzitperidotit* mit minimaler Hornblende vor. In allen diesen Peridotiten finden wir beinahe immer die erwähnten übrigen monoklinen Pyroxene. An einigen Stellen enthalten sie auch minimalen Plagioklas.

Der *Diallagit* ist ziemlich häufig, welcher hie und da sich anhäufende Hornblende immer enthält, so, daß der *Hornblendediallagit* ein häufigeres Gestein ist, als der reine Diallagit. In beiden finden wir den Dopsid, den Augit und den Bronzit, oft auch den Olivin. Die Menge des Bronzit ist manchmal beträchtlich: *Bronzitdiallagit*. Der *Hornblendit* ist sehr selten, besonders in reinem Typus. Meist enthält er ein wenig Olivin, Diallag, manchmal auch Plagioklas. Er ist immer grobkörnig. Die reinsten Hornblendite kommen in der Majorlápá vor (in der Gegend und 240 m.).

Aus dem Vorgetragenen ist es ersichtlich, daß man die hier aufgezählten Gabbro- und Ultrabasitarten von einander nicht scharf abgrenzen kann. Ein reiner Typus ist selten, die Übergangsarten herrschen vor. *Eben deshalb scheint es auch richtiger, wenn wir diese, sozusagen von Schritt zu Schritt ineinander übergehenden Gesteine nach den wesentlichen Mineralien benennen und nicht nach den wenig oder gar nichts aussprechenden Lokalnamen (Wehrlit, Lherzolit usw.).* Im besprochenen Gebiete ist noch der beständige der Diallag-

hornblendegabbro und der Diallaghornblendeperidotit, mit ziemlich gleich wesentlichen Diallag und Hornblende, aber auch in diesen wechselt die Rolle der nicht wesentlichen Bestandteile beständig, so daß auch diese oft ebenfalls wesentlich werden.

Vorkommensverhältnisse. Was das Vorkommen der einzelnen größeren Gruppen betrifft, darauf kann ich allgemein sagen, daß die Gabbroarten in ihrer schönsten Ausbildung im Aufschluße der Majorlápa gefunden werden, der manchmal ganz gut begangen werden kann. Die Peridotitarten aber kann man am besten im Hauptstollen des Vaskapu studieren.

Der enge Graben der circa 600 m langen Majorlápa ist meist so voll Gesteinschutt, Stücken von Holzstämmen, von den Berglehnen herabgeschwemmten Erdboden, daß ich nur auf Grund Beobachtungen von mehreren Jahren ein annähernd gutes Bild von der Lage des eruptiven Körpers geben kann.

Von unten gerechnet zka beim 122. m beginnt das Eruptivum mit einer dicken reibungsbrecciösen Zone, weche hier von unter dem stark metamorphen Karbonsediment hervortritt. Hier steht umgeänderter, teilweise ausgewalzter, sich gegen den Diorit neigender Gabbro an, welcher um zka 7 m höher in frischeren, basischen Hornblendegabbro übergeht. Abgesehen von den die Gesteine umstrickenden prehnitisch-kalzitischen Adern, kommen auch einzelne dünne Plagiaplitgänge vor, längs welcher im Gabbro viel Apatit enthalten ist. An einer Stelle habe ich auch einen Anorthositschlier gefunden. In der Gegend von 145 m ist der erste Ultrabasitschlier, welchen man längs des Grabens, in der Länge von mehreren m in kleineren größeren Felsen folgen kann: Gabbroperidotit und Peridotit, stellenweise mit sehr viel Titanomagnetit, welcher hie und da auch separat: in Form von Schnüren und Nestern ausgeschieden ist. Der Gabbro und der Ultrabasit übergehen nicht überall stufenweise ineinander. Ihre Berührung zeugt manchmal darauf, daß in dem bereits eine Liquefaction erlittenen Magma nachträgliche Bewegungen geschehen sind. Darauf folgt eine solche vermischte Zone, wo sich rasch aufeinander Diallaggabbro, Anorthosigabbro mit sehr viel Titanomagnetit (um 155 m), Diallaghypersthengabbro mit Bronzit, Hornblendediallagabbro mit manchmal 20 mm-igen Hornblendekristallen folgen. Ungefähr um 170 m. beginnt Diallagaugitgabbro, dieser übergeht um

180 m in basischen Diallaghypersthengabbro (Gabbropyroxenit), in welchem auch ein Beerbachitgang außer einem Plagiaplitgang vorkommt. Ungefähr 10 m weiter bei einer kleinen Felsenbank beginnt Gabbroperidotit und titanomagnetitischer Peridotit, diesen wechselt um 206 m ein mit Gängen durchzogener basischer Diallaghornblendegabbro ab. Dieser übergeht kürzlich in Augithypersthendiallaggabbro, aber schon um 223 m befindet sich saussuritischer Diallagaugitgabbro. Dieser wird aufwärts zka beim 226 m stark basisch und es löst ihn ein hornblendehaltiger Gabbrodiallagit auf. Dann folgt Diallagabbro und Diallaghornblendegabbro, hie und da bei alten, schon längst geheilten Bruchlinien und längs derselben in saussuritischen, prehnitischen und uralitischen Zustand. In diesem, um 230 m befindet sich ein beträchtlicher (0.5 m) Dioritpegmatitgang, welcher eine ONO-liche Richtung besitzt. Dann folgt pyrithaltiger, basischer Hornblendegabbro, welcher bei cca 233 m noch basischer wird: Gabbrohornblendit, der kürzlich (235 m) in grobkörnigen Hornblendit, dieser aber in uralitischen Hornblendegabbro übergeht. Weiter oben beginnt basischer Biotitaugithornblendegabbro, dann um 250 m Biotithornblendegabbro, welcher stellenweise sehr viel Apatit enthält. Um 262 m befindet sich Biotitanorthositgabbro, danach saurer Biotithornblendegabbro (näher: Gabbrodiorit, Dioritgabbro, Anorthositgabbro) bis zum unteren Rand der aus Karbonsediment bestehenden großen Felsenwand, bis circa zum 279-ten m, wo er unter dem Sedimente verschwindet. Dieser saure Gabbro ist an vielen Stellen stark zersetzt, er ist von Adern und Gängen dicht durchwoben. Am oberen Teile der fast 5 m hohen Felsenwand, nach dem Sedimentrelikt, erscheint der Gabbro hie und dort im Aufschluß der Grabens, aber in ganz umgewandeltem Zustand; dann folgt ein mächtiger quarzdioritischer Lagergang (11) und dauert bis beiläufig zum 325 m, wo der eruptive Aufschluss endet, nur weit oben am Majorberg tritt der Diabas zu Tage.

Eine ganze Reihe der Kontaktprodukten bezeichnet die Wirkung des Eruptivums. Am häufigsten kommen die verschiedenen Glimmerhornfelsen vor, neben welchen auch Cordierit- und Granat-hältige Hornfelsen vorkommen. Dann sind verschiedene kristallinische Sandsteine, verschiedene Fleck-

schiefer usw. häufig. Am oberen Teile des eruptiven Aufschlusses kann man rote und braune Jaspisfelsen, mit Hämatit vollgestopfte quarzitisches Produkte neben dem eruptiven Körper finden. Die manchmal metergrossen Jaspisblöcke sind auch in die unteren Teile des Grabens gelangt.

Direkt beim Vaskapu, im S des Waldteiles Zsindelbányaom (Kecskefark), in der Határlápa kommt das Gabbroidgestein an viel kleineren Stellen an das Tageslicht. In einer Länge von circa 50 m steht überall stark umgewandelter Gabbro an, dessen noch bestimmbare Stücke sich als Diallaghornblendegabbro erwiesen haben. Die starke Umwandlung, die Verwitterung, und der Schutt des Grabens erlauben wenige Beobachtung.

Der größere Teil des Vaskapuer (Kecskefarker) Stollens schließt den Ultrabazit auf. Die Länge des Stollens beträgt 31·8 m* und er wurde längs einer Bruchlinie aufgelassen, wo das Gestein stark umgewandelt ist. Seine Richtung ist O-W-lich und daraus zweigt beim 28. m ein Nebenschlag N-er Richtung ab, dessen Länge 7·7 m beträgt.

Im frei befindlichen Vorraume (Tagbau) des Stollens finden wir nur im Verwitterungslehm eingebetteten größeren Stücken und in den ausgewitterten Kugeln etwas frischere Gesteine: dies ist basischer Diallaghornblendegabbro, stellenweise mit viel serpentinisiertem Olivin. Der die einzelnen eckigen und rundlichen Stücke zusammenfassende rötlichgelbe und bräunlichgelbe Lehm enthält häufig etwas zersetzte Mineralien dieses Gabbro, er besteht aber hauptsächlich aus limonitischer toniger Substanz mit vielen serpentinischen und titanitischen Produkten. Der Anfang des Stollens bis 8·25 m besteht aus umgewandelten Gesteinen, es sind hier viele mit Reibungsbreccien angezeichnete Verwerfungen zu finden, längs welchen die Gesteine mit Prehnit-Kalzitadern durchzogen sind. Hauptsächlich ist der Olivin zersetzt, an manchen Stellen aber auch der Plagioklas. An einzelnen Stellen ist das ganze Gestein

* PÁLFY schreibt im Jahre 1906 (4, p. 481), daß der Stollen 50—60 m tief ist. Es ist möglich, daß von einem anderen Stollen die Rede ist, aber diesen kenne ich nicht. (Der sogenannte untere Stollen ist nur ein kleiner Schürfungstollen.) Im von mir beschriebenen Grubenstollen kann man gut sehen, daß er ursprünglich auch nicht länger gewesen ist.

zu Serpentin geworden, während an anderen Stellen die braune Hornblende und der Diallag ziemlich gut verblieben sind. Die ganze Serie besteht aus Hornblendediallagolivingabbro, wo man das Gestein nämlich überhaupt bestimmen kann.

Beim 8·5 m beginnt ein gemischter Gürtel, in welchem der Olivingabbro teils mit Hornblendediallagperidotit, teils mit in Plagioklasit übergehenden Gabbro abwechselt. Der 4 m dicke Gürtel ist an mehreren Stellen reibungsbrecciös und an diesen Stellen stark umgewandelt. Stellenweise enthält er sehr viel Apatit und Titanit. Beim 12·5 m beginnt der eigentliche Ultrabazit, welcher wesentlich in einer Länge 2 m aus Hornblendeperidotit und Hornblendediallagperidotit besteht, aber inzwischen ist auch Olivingabbro vorhanden. Im Teile 14·25—17·75 m wechselt sich großkörniger Diallaghornblendit, Hornblendebronzitdiallagit, Diallagit und auch Titanomagnetitperidotit, in mit von einander kaum trennbaren Übergängen. Inzwischen kommen auch feinkörnige Teile vor. Der Olivin hat überhaupt keine große Rolle, nur beim 17·25 m, wo sich der zum Dunit-Typus nähernde Peridotit vorhanden ist.

Der Titanomagnetit erhält eine große Rolle vom 17·75 m an, wo er manchmal auch zusammenhängende Aggregate bildet. So steht beim 18 m Titanomagnetitdiallagit mit Bronzit und mit minimalem Olivin, beim 18·5 m Titanomagnetitdiallagperidotit mit wenig Hornblende, beim 20·25 m Titanomagnetithornblendeperidotit an. Dann folgt beim 21 m großkörniger Hornblendebronzitdiallagit, beim 21·75 m folgt ebenfalls großkörniger Diallaghornblendit vom ziemlich guten Typus, nach diesem wieder Peridotitarten mit stellenweise sehr viel Titanomagnetit. In dieser Serie (17·75—31·8 m) verändert sich die Rolle der Hornblende, des Diallags und des Olivins fortwährend, aber es befindet sich unter ihnen kein solcher Peridotit, aus welchem entweder die Hornblende, oder der Diallag ganz fehlen würden.

Reinen Typus gibt es keinen, nur sich zu diesem nähernde Arten. So z. B. in dem Dunit (23 m) ist ein wenig Diallag, ja sogar auch Plagioklas, im Hornblendediallagit (23·75, 25·25, 25·75—26, 30·75—31 m) ist immer Olivin vorhanden und zwar in abwechselnder Menge, häufig ist auch der Bronzit; den verhältnismäßig reinsten Typus vom Hornblende-

diallagit habe ich beim 25·75 m gesammelt. Unter dem Titanomagnetitperidotit Fundorten sind in dieser Serie die 26·75—27, 31·5—31·75 m die wichtigsten. Der Titanomagnetitdiallagit in einem genügend guten Typus findet sich bei 30·25 m u. s. w.

Charakteristisch ist in dieser letzten Serie, daß diese auch zerrissen, manchmal zerrieben ist, längs der Bruchrichtungen sind die Gesteine reibungsbrecciös, manchmal sind sie sogar ausgewalzt; an diesen Stellen ist hauptsächlich der Olivin zer setzt, immer mit Titanitausscheidung. Manchmal ist das ganze Gestein zu Serpentin geworden (24·72, 25—27·75, 30·75 m u. s. w.), das Eisenerz ist aber zum großen Teil frisch verblieben. Längs der Bruchlinien hat sich auch Pyrit gebildet. Die kugelige Absonderung ist sowohl bei den frischen, als auch bei den serpentinierten Gesteinen häufig. Am äußersten Ende des Stollens ist das umgewandelte kugelige und das polyedrisch abgesonderte Gestein wiederum stark zerrissen.

Das Gestein des beim 28-ten m abzweigenden N-lichen Nebenganges ist abwechselnd Pyroxenit und Peridotit. In der ersten Hälfte des Ganges steht Peridotit, und zwar Hornblendeperidotit und Hornblendediallagperidotit, in der zweiten Hälfte Hornblendediallagit an, aber es gibt unter ihnen keinen, der sich dem reinen Typus nähert. In Wirklichkeit sind alle Übergangsgesteine zwischen dem Diallagit und dem Peridotit.

Physiographische Daten. Von den besprochenen titanomagnetitischen Gesteinen unterscheiden sich, die Grenzfazien der Gabbroarten ausgenommen, (so die zum Diorit, an anderen Stellen sich zum Anorthosit nähernden Gabbros und die saueren Gesteine der Gänge und Lagergänge) von einander hauptsächlich nur durch das Verhältnis der Menge der herrschenden femischen Silikatminerale (Diallag, Hornblende). Der Olivin beschränkt sich in den Gabbros nur auf den dünnen Rand der Ultrabasitmasse; der mit dem Olivin scheinbar korrelierte Hypersthen ist ziemlich spärlich, während der Bronzit nur in manchen Ultrabasiten in größerer Menge vorkommt. Der Titanomagnetit ist in jeder Art bedeutend, manchmal ist sehr viel vorhanden. Die Gabbroarten übergehen stufenweise, durch die Übergangsgesteine, in die Ultrabasite, in den wenigen Feldspat enthaltenden, oder feldspatfreien Peridotit, Pyroxenit und Hornblendit. Solchermassen kann man zwischen ihnen kaum eine

scharfe Grenze ziehen. Die zwischen sämtlichen Gesteinen vorhandenen Übergänge zeigen auch den differentiationellen Ursprung aus einem gemeinsamen Magma. In den Ultrabasiten gibt ebenfalls das stete Abwechseln des Mengenverhältnisses der femischen Bestandteile: des Olivin, Diallag und der Hornblende zu einander die Abwechslung, geradeso, wie bei den Gabbros; die Rolle des Titanomagnetits ist ebenso sehr veränderlich.

Aus alldiesem folgt bereits jetzt, daß es am entsprechendsten ist, wenn ich beim detaillierten Besprechen der Mineralien, die Mineralien aller titanomagnetithältigen Gesteine zusammen behandle, denn abgesehen von den bei isomorphen Verbindungen ganz natürlich vorkommenden chemischen Verschiedenheiten, ist die Abart betreffend kein großer Unterschied zwischen den in einzelnen Gesteinen auftretenden Bestandteilen identischen Namens. Dies ist so zu verstehen, daß jener Diallag, jener Biotit, jene braune Hornblende, jener Plagioklas, welcher in den Gabbros zu finden ist, auch in minimalem Maße nur selten von jenem Diallag, jener Hornblende usw. abweicht, welche man in den Ultrabasiten auffinden kann. Höchstens kann man zwischen ihnen sehr feine optische Unterschiede wahrnehmen, was aber die Art nicht verändert. Jener Olivin z. B., welcher im Troktolith vorkommt, unterscheidet sich meist überhaupt nicht vom Olivin der Peridotite, höchstens selten ist nur z. B. in der Lichtbrechung, in der Größe des optischen Achsenwinkels ein winziger Unterschied. Ein kleiner Unterschied besteht nur darin, daß z. B. den in den Gabbros genug spärlichen Hypersthen in den Peridotiten hauptsächlich der Bronzit vertritt. Aber Bronzit kommt auch in den Gabbros vor. Keine besondere Ursache würde es also nicht begründen, daß ich die Mineralien nach der Art des Gesteins separat bespreche.

Die Gabbros und die Peridotite, so auch die Diallagite sind mittelkörnige Gesteine, mit einer durchschnittlichen Korngröße von 1—4 mm. Die Korngröße ist aber nicht gleich, nicht einmal binnen einem größeren Handexemplar, aber auch die Hornblende unterscheidet sich von den übrigen, sie ist meistens bedeutend größer, häufig vielmals größer, als die übrigen Bestandteile. Die übrigen Bestandteile der an Hornblende reichen Gesteine sind ebenfalls größer, als die angegebene Größe. Sol-

che, an Hornblende reiche Gesteine sind auch jene, welche im Stollen zwischen dem 14·2—17 m vorkommen, wo die Mineralienkörner durchschnittlich auch die Größe von 8 mm erreichen. Etwas noch größer körniger sind die Hornblendite, sowohl im Stollen, als auch besonders in der Majorlápa, wo auch eine Korngröße von 20 mm vorkommt. Von den Hauptgemengteilen bilden der Titanomagnetit und der Olivin die kleinsten Kristalle, am veränderlichsten ist die Größe des Diallags. An den frischen Gesteinen auf den breiten Spaltungsflächen des Diallags und der Hornblende kann man die poikilitische Struktur auch makroskopisch gut wahrnehmen.

Im frischen Zustand sind die Gabbroarten lichter oder dunkler grau, die Ultrabasite sind schwarz. Die Gabbros werden bei der Saussuritisierung lichter grau, grünlichgrau und wenn sie auch uralitisch sind, dann sind sie verschieden schattiert grün. Die Ultrabasite vergilben bei der Zersetzung und bei der Verwitterung, oder sie werden gelblichbraun oder rotbraun.

Die Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchungen sind folgende:

Die Art des Plagioklas wechselt vom *Labradorandesin* bis zum *Anorthit* (Ab 54—Ab 6) und ich habe erfahren, daß dieser Unterschied der Art sich nicht strenge nach der Basizität des entsprechenden Gesteins richtet, da ich auch im Peridotit ebenfalls Labrador und im Gabbro auch Anorthit gefunden habe. Nur in den erwähnten saueren Gabbrofazien (Dioritgabbro, Anorthositgabbro) kommt sich bis zum *Oligoklasandesin* erhebender Feldspat vor. Die guten Kristalle, die eine isometrische oder eine kurzlamellige, manchmal ganz automorphe Gestalt haben, kommen nur dort vor, wo sie einzeln in Hornblende oder in Diallag eingeschlossen sind. In einzelnen Fällen bewahren sie ihre gute Gestalt auch dem Hypersthen gegenüber, selten auch dem Olivin und dem Titanomagnetit gegenüber, oder sie sind wenigstens nicht unregelmäßiger als diese. Im Gegensatz zu diesem habe ich erfahren, daß die mit dem Diallag, sogar selten die mit der Hornblende in Berührung kommenden Kristalle auch xenomorph sind. Die schlechteste Form haben sie in an Olivin besonders reichen feldspathältigen Peridotiten, wo sie wirklich eine raumausfüllende Rolle besitzen. Die Ausscheidung

des Plagioklas begann also zur Zeit der Bildung des Hypers-
thens resp. des Olivins und endete mit dem Beginn der Aus-
scheidung der Hornblende.

Die Plagioklaskristalle sind immer zwillingsstreifig: Albit,
Periklin und Karlsbader Zwillinge. Dann sind auch genau nicht
bestimmbare zwillingsartige Verwachsungen. Die Anzahl der
Zwillingsindividuen ist aber nur selten groß, an je einer breiten
Lamelle sind oft nur wenige, selten mehrere dünne Zwillings-
streifen sichtbar. So ist dies auch in Dioritgabbro der Major-
lápa, wo man auch eine schwach ausgeprägte Zonenstruktur
wahrnehmen kann. Als Einschuß kommt im Plagioklas jedes
Mineral der Gesteine vor, selten sogar auch die Hornblende
und eigentümlich, der Olivin noch seltener. Oft enthält er Gas-
und Flüssigkeitseinschlüsse.

Im allgemeinen ist die Umwandlung nicht häufig, haupt-
sächlich nur längs der Klüfte finden wir zersetzten, selten
vollständig umgeänderten Feldspat. Übrigens ist er manchmal
auch dort noch frisch, wo der größte Teil der femischen Mi-
neralien zersetzt ist, es sind aber hingegen auch solche Stellen,
wo der Feldspat zersetzt ist, die Hornblende, manchmal auch
der Diallag aber sind frisch. Die häufigste Umwandlungsweise
ist die Saussuritisierung, aber die Prehnitisierung kommt auch
vor, besonders längs der Gänge. Der Epidot kommt auch
ausser den sehr verschiedenartig zusammengesetzten Saussu-
ritaggregaten in zersetzendem Feldspat vor, außerdem auch
Klinozoisit. Die Weißglimmer- und die Kalzitbildung ist selten.
Das Innere der stark zersetzten Feldspate bedeckt ein graues,
dunkelgraues toniges Produkt, in welchem manchmal die
Saussuritminerale ebenfalls erkannt werden können. Der
äußere Teil ist oft frisch. Dies zeigt den zonaren Aufbau,
obzwar man dies an den frischen Kristallen gar nicht sehen
kann. Die Zersetzungsprodukte der femischen Mineralien drin-
gen sogar in die Spaltungen, in die Risse der Feldspate, welche
manchmal beinahe die ganze Feldspatsubstanz verdrängen.

Unter den femischen Silikatmineralien sind die allge-
meinsten der Diallag und die Hornblende. Der Diallag ist oft
etwas mehr, als die Hornblende, aber er herrscht an sehr
wenigen Stellen, so nur in einigen Gabbros und in den Dial-

lagiten. Die Hornblende herrscht ebenfalls selten über den Diallag, abgesehen natürlich von den Hornblenditen.

Der *Diallag* ist hellbraun oder beinahe farblos, nur selten lebhafter braun oder blaß grünlichbraun. Oft zeigt er auch einen schwachen Farbenwechsel. Die äußersten Werte seiner Lichtbrechung: $n_g = 1.700-1.718$, $n_m = 1.682-1.696$, $n_p = 1.678-1.690$. $n_g: c$ $38^\circ-42^\circ$, der optische Achsenwinkel beträgt 59° und wechselt nicht sehr. Seine Kristalle sind gewöhnlich xenomorph, oft poikilitisch von den vielen Mineralieneinschlüssen. In automorphen oder sich dem nähernden, oft ein wenig abgerundeten Kristallen kommt er hauptsächlich nur in Hornblenden vor, aber gut geformte Kristalle sind manchmal auch frei in den Gabbros zu finden, wo es hier und da seine Automorphie auch dem Feldspat gegenüber bewahrt. In diesen Gesteinen habe ich darauf keine Daten gefunden, daß die Menge des Diallags beim Zustandekommen einer guten Kristallform maßgebend wäre. Ich denke eher, daß der jeweilige physikochemische Zustand für die Zeit der Ausscheidung maßgebend war, sowohl beim Diallag, als auch bei den übrigen Bestandteilen. In den an Olivin reichen Peridotiten, aber häufig auch in an Feldspaten reichen Gabbros erscheint er meistens in gänzlich xenomorphen breiten plattenförmigen Durchschnitten.

Oft ist er ein Zwilling nach der Querfläche (100) und ist aus 2—3 breiten Zwillingsindividuen oder aus vielen dünnen Zwillingslamellen zusammengesetzt; nach der Basis (001) aber sind immer viel sehr feine Zwillingsindividuen verwachsen. Oft verwebt er sich mit brauner Hornblende. Bei der Verwebung herrscht gewöhnlich der Diallag, sehr selten die Hornblende. Im letzteren Falle erscheinen die ansonsten zu einem Kristall gehörenden Diallagkörner ebenso zerstreut, wie im vorigen Falle die Hornblende. Die Verwebung ist der perthitischen am ähnlichsten, manchmal ist sie bestimmt pegmatitartig. Die den Diallag durchwebende Hornblende gehört oft nicht zu jenem Hornblendekristall, welches mit dem Diallag in direkter Berührung steht, oder diesen umgibt. Aber der Diallag verwebt sich ungemein fein lamellig auch mit einem Pyroxen, welcher sich, wo er näher bestimmbar ist, als Bronzit erwies. Die Verwebung ist eine solche, daß die Spaltungsrichtungen in beiden Pyroxenen zusammenfallen, unter welchen beinahe immer der

Diallag herrscht. Die Verwebung breitet sich nicht immer auf das ganze Kristall aus. In einzelnen Fällen hat der sich mit dem Diallag verwebende andere Pyroxen ebenfalls monoklin, aber er ist näher nicht bestimmbar. Er ist höchst wahrscheinlich Diopsid. Die mit einander verwachsenen Pyroxene sind oft auch mit der Hornblende innig verwoben.

Unter den Einschlüssen sind die ziemlich häufigen feinen opaken (teilweise bestimmt Eisenerz) Interpositionen interessant, welche in gewissen Schnitten (meist auf den n_m senkrechten Schnitten) sehr dünne Fasern oder Nadeln, an anderen Stellen manchmal unregelmäßig geformte Lamellen zu sein scheinen. In einzelnen Fällen liegen sie bestimmbar in der Fläche der Basis (001). Es ist wahrscheinlich, daß diese im großen ganzen gleich orientierten Einschlüsse den stellenweise sichtbaren metallischen Glanz des Diallags verursachen. Diese Einschlüsse werden bei der vollständigen Zersetzung zu Haematit resp. Limonit, bei reichlicher Titanitausscheidung oder ohne derselben, also sie bestehen nur zum Teil aus Titaneisenerz. Der entstandene Titanit zeigt sich manchmal in der Form feiner Schnüre in auf die Basis senkrechten Schnitten.

Der Diallag wird bei der Umwandlung rot oder braun, der sich darin befindliche Eisenerzeinschluß verteilt sich manchmal im ganzen Kristalle und die haematitischen oder limonitischen Titanitaggregate machen hauptsächlich den inneren Teil der Kristalle beinahe gänzlich undurchsichtig. Aber dies ist nicht immer so, denn häufig verbleibt im stark, sogar im gänzlich zersetzten Diallag das charakteristische Eisenerznadel-Netz. Aber bei der Zersetzung scheidet aus dem Diallag auch neueres Eisenerz aus, und zwar wie ich sehe, um so mehr, je größer der Eisenerzinhalt des Gesteins ist. Bei der Zersetzung des Diallags entsteht außer dem Eisenerz hauptsächlich Uralit, seltener Chlorit, immer mit Titanitausscheidung. Wirkliche faserige Amphibole entstehen aus dem Diallag hauptsächlich nur in jenen Gesteinen, welche starke dynamische Wirkungen zeigen. Die den Diallag durchwebende Hornblende bleibt oft selbst bei der gänzlichen Zersetzung des Diallags frisch, manchmal selbst noch dann, wenn die sich rings um den Diallag befindliche braune Hornblende eine grüne Farbe annimmt. Bei der Serpentinisierung in höherem Maße der Peri-

dotite wird auch der Diallag zu Serpentin, aber in solchen Fällen behält er häufig das charakteristische Eisenerznadel-Netz. Manchmal verschwindet es aber gänzlich, besonders, wenn der faserige Serpentin sich in charakteristischer Form ausbildet, was ein seltener Fall ist.

In beinahe jedem Gabbro und Peridotit sind solche monokline Pyroxene, welche die Struktur des Diallags nicht zeigen. Von diesen kann man den seltener vorkommenden violett-braunen Augit leicht unterscheiden, dessen optische Eigenschaften manchmal mit denen des *Titanitaugits* genügend gut übereinstimmen, obzwar er dessen starke Färbung, seine Dispersion und seine übrigen Eigenschaften selten vollständig erreicht (n_m max. = 1.718, n_g : c = max. 49° , $2V = +54^\circ$). Seine Menge ist überall gering. Vom Diallag kann man den ähnlich hell gefärbten oder farblosen oder sehr blaß grünlichen *Diopsid* ziemlich schwer trennen, (die Werte sind in einem Falle, der häufig ähnliche hat: $n_g = 1.702$, $n_m = 1.679$, $n_p = 1.671$, n_g : $c = 40^\circ$, $2V = +59^\circ$, aber seine sämtlichen Werte wechseln sich beständig ab,) denn nicht einmal die Diallagstruktur breitet sich über das ganze Pyroxenkristall aus und bei der Zersetzung verwascht es sich auch manchmal. Dieser Diopsid nähert sich an mehreren Stellen dem gemeinen Augit. *Der gemeine Augit* kommt häufig vor, obzwar er nur in seltenen Fällen die Menge des Diopsids erreicht. Sein optisches Verhalten ist ebenfalls veränderlich (in einem Falle z. B. $n_g = 1.729$, $n_m = 1.714$, $n_g = 1.706$, n_p : $c = 50^\circ$, $2V = 60^\circ$).

Dem Diallag gegenüber ist die Menge der letzteren Pyroxenarten meist untergeordnet und nur selten gleichwertig mit demselben. Ihre Gestalt ist dort, wo sie mit dem Diallage in Berührung sind, nicht schlechter, aber auch nicht besser als die Form desselben; dem Feldspat gegenüber sind sie bald automorph, bald xenomorph, der Hornblende gegenüber meist automorph. Die beste Gestalt besitzt der Titanaugit. Oft sind sie Zwillinge oder Drillinge nach (100), selten ist auch die lamellige Zwillingstruktur zu erkennen nach (001). Ihre Zersetzung ist allgemein eine solche, wie die des Diallags, wo man nämlich in diesem Falle überhaupt einen Unterschied zwischen ihnen feststellen kann. Bei der Zersetzung scheidet aus einem mehr, aus dem andern weniger Titanit aus.

Unter den rhombischen Pyroxenen ist der *Bronzit* der häufigere, welcher außer der erwähnten Verwachsung mit dem Diallag, im Pyroxenit und im Peridotit häufig auch frei vorkommt, ich habe solchen aber auch im Gabbro und im Gabbroidultrabazit gefunden. Seine Gestalt ist meist eine solche breite xenomorphe Lamelle, wie die des Diallags. Seine optischen Eigenschaften sind ein wenig abwechselnd, aber im allgemeinen normal; in einem Falle, $n_g = 1.704$, $n_n = 1.701$, — $n_p = 1.696$, $2V$ um 90° , die übrigen gemessenen Fälle sind diesem ähnlich. Der *Hypersthen* kommt nur in den Gabbros der Majorlápa vor, wenigstens bisher habe ich ihn nur dort gefunden. Seine Gestalt ist automorph, oder ein sich dazu näherndes längliches oder sehr langes Prisma. In seinem optischen Verhalten neigt er sich oft gegen den Bronzit. Die größte Lichtbrechung, welche ich gemessen habe: $n_g = 1.723$, $n_m = 1.720$, $n_p = 1.711$, dieser hatte die kleinste Achsenöffnung: 81° . Die übrigen gemessenen Hypersthene näherten sich alle mehr minder den Werten des Bronzits. Sein Pleochroismus ist abwechselnd, im allgemeinen nicht besonders stark. Der stärkste: n_g = graulich grün, n_m = blaß gelblichbraun, n_p = rosafarben, licht rotbraun mit gelblicher Schattierung. Sowohl der Bronzit, wie auch der Hypersthen enthält Eisenerzeinschlüsse, der Bronzit sogar orientierte Eisenerznadeln, Titanit und Rutil Kriställchen. Der Bronzit zeigt oft einen metallartigen Schiller, mit tombakbrauner Farbe.

Beide rhombische Pyroxene uralitisieren sich hauptsächlich, der Uralit wieder übergeht in Chlorit; ich habe aber auch Bastit, sogar auch Iddingsitbildung gefunden. In den nachträglichen Mineralien ist die Eisenerz- und die Titanitausscheidung allgemein. Im allgemeinen zersetzen sie sich früher, als die monoklinen Pyroxene.

Die Menge der ursprünglichen *braunen Hornblende* ist sehr abwechselnd, aber auch ihre optischen Eigenschaften sind nicht beständig: ihre Lichtbrechung ist eine solche, daß $n_g = 1.672$ — 1.703 , $n_m = 1.661$ — 1.690 , $n_p = 1.646$ — 1.668 , $n_g : c$ meist 11° , aber von 0° bis 14° abwechselt. $2V = 80$ — 81° . Ihr Pleochroismus und die Grösse der Absorption ist sehr abwechselnd: n_g = dunkelbraun, rotbraun, bräunlichschwarz und bellbraun, n_m = braun, braungelb n_p = licht aber lebhaft gelblichbraun, licht

bräunlichgelb, hellgelb. Die Absorption der Achsen $n_g > n_m > n_p$. Einzelne ihrer Eigenschaften weisen gegen den Syntagmatit hin. Seine Gestalt ist beinahe immer gänzlich xenomorph, an den meisten Stellen scheint er das letzte Kristallisierungsprodukt zu sein und als solcher ist sie der beste Ausprägung der poikilitischen Struktur. Nur selten hat sie eine etwas bessere Gestalt (Dioritgabbro). Im allgemeinen ist sie das größte Mineral dieser Gesteine, ihre Größe erhebt sich bis 25 mm, hier und da hat sie auch ein wenig Metallglanz. Ihre Farbe ist braun oder dunkelbraun, mancherorts (im Stollen oft genug) rotbraun. Häufig umgibt sie den Diallag oder sie verwebt sich perthitischähnlich mit ihm, so, daß ihre Hauptmasse immer auswendig ist. Im Verhältnis zu den übrigen Gemengteilen ist sie gegen die umändernden Wirkungen ziemlich indifferent, in den serpentinierten, sogar in den prehnitisierten Gesteinen ist sie oft frisch und hat sogar seine ursprüngliche Struktur auch behalten. Aber auch die braune Hornblende zersetzt sich, sie übergeht in lichter gefärbten Amphibol (grüner Amphibol, Uralit, Aktinolit, Tremolit). In diesen ist kein Unterschied zwischen der braunen und der rotbraunen Hornblende. Selten übergeht sie direkt in Chlorit (gewöhnlich chloritisieren die sekundären Amphibole), häufiger ist auch noch die Serpentinisierung, mit welcher zusammen auch Verquarzung wahrgenommen werden kann. Die ursprünglichen Feldspateinschlüsse der Hornblende haben manchmal auch zu verkieseln begonnen.

Es ist unzweifelhaft, daß die spärliche *grüne Hornblende* ein sekundäres Mineral ist. In ganz frischen Gesteinen kommt sie überhaupt nicht vor. Man kann den nachträglichen Ursprung am besten nachweisen, wenn sie — wie in einzelnen gepreßten, gefalteten Gabbros der Majorlápa — sich aus der braunen Hornblende bildet, von welcher manchmal nur der eine Teil grün oder lichtgrün wird. In solchen Fällen enthält sie immer Eisenerzaggregate und Titanitkörnchen. In einzelnen Fällen ist sie aus monoklinem Pyroxen entstanden. Von ihrem optischen Verhalten erwähne ich, daß ihr Pleochroismus abwechselnd ist: n_g = lebhaft grün, ölgrün, manchmal bläulichgrün, n_m = grünlichgelb, manchmal mit bräunlicher Schattierung, n_p = lichtgelb, blaß bräunlichgelb, seine Doppelbrechung erhebt sich bis

0.024, $n_g : c$ wechselt um 18° ab. An den Enden übergeht sie oft in Aktinolith, an anderen Stellen chloritisiert sie.

Viel häufiger ist der *Uralit*, welcher sowohl in den Gabbros, als auch in den Ultrabasiten vorkommt. Von der besprochenen grünen Hornblende unterscheidet er sich hauptsächlich dadurch, daß er nicht einmal binnen einem einzelnen Kristalle einheitlich gefärbt ist, er enthält stärker und schwächer gefärbte Teile, seine Doppelbrechungsfarbe, ja sogar seine Auslöschung ist nicht einheitlich: meist ähnelt sie dem undulösen. Auf Grund der Auslöschung scheint sie manchmal eine faserige Struktur zu besitzen. Es kommt vor, daß die eine Hälfte des übrigens zusammenhängenden sekundären Amphibolkristalls grüne Hornblende, die andere Hälfte Uralit ist. Beide Teile unterscheiden sich von einander nicht nur in der Struktur, sondern auch in der Stärke der Farbe. Der Uralit ist bedeutend schwächer gefärbt, wie die sich in demselben Gestein befindliche grüne Hornblende. Ihr Pleochroismus: n_g = grün, n_m = etwas lichter grün, n_p = licht gelblichgrün, blaß grünlichgelb. In jedem Uralit ist Titanit vorhanden, manchmal sogar viel.

Obzwar auch der Uralit sich am Ende der Lamellen oft zerfaserf, ja sogar manchmal auch in seinem Inneren Spuren der faserigen Struktur hat, aber der wirkliche faserige Amphibol: der Tremolit und der Aktinolith kommt auch separat vor. Sowohl im Gabbro der Majorlápá, als auch in dem des Kecskéfark finden wir solche. In mehreren Fällen zweigen sie direkt aus der braunen Hornblende aus, bald bilden sie einzelne Nester im Inneren des Kristalls. Solche sekundäre Amphibolnester kann man auch im Diallag nachweisen.

Die *Aktinolithfasern* sind meist spröde; parallel oder ein wenig strahlig, pinselartig. Die einzelnen Fasernbündel neigen sich aber manchmal, öfter sogar mehrmal. Ich habe erfahren, daß der aus brauner Hornblende stammende Aktinolith etwas stärker gefärbt ist, als die sich aus Diallag oder grüner Hornblende bildenden. Die aus der braunen Hornblende ausgehenden Fasern bewahren bis zu einer kleinen Entfernung die braune Farbe und den Pleochroismus, dann werden sie bald grün und verblichen. Daraus folgt, daß die braune Hornblende zuerst zerspaltet und erst dann ändert sie sich chemisch um. Spärlich habe ich auch in der grünen Hornblende ähnliche Erscheinun-

gen beobachtet. Der Aktinolith überigens ist blaßgrün mit einem normalen schwachen Pleochroismus.

Der gänzlich farblose *Tremolit* kommt manchmal ebenfalls aus der braunen Hornblende, oder er geht aus dem Diallag aus, meist aber werden die Aktinolithfasern gegen ihr Ende zu farblos. Insofern der Tremolit in dem Gestein frei vorkommt, dann ist er entweder so, wie der Aktinolith, nämlich spröde, oder er erscheint in nur wenig gebeugten Fasern, oder er bildet sehr feine, manchmal sich beugende, verworren-faserige, selten haarartige Aggregate.

Ich erwähnte bereits, daß jene Gesteine, in welchen diese faserigen Amphibole in größerer Menge vorkommen, oft starke dynamische Wirkungen zeigen. In diesen Gesteinen ist die braune Hornblende und manchmal auch der Diallag gefältelt, einzelne besser geformte Hornblendekristalle sind mehrfach verbogen u. s. w.

Von den besprochenen sekundären Amphibolen verblieben nur der Aktinolith und der Tremolit nicht im Rahmen des ursprünglichen Minerals, gewöhnlich strecken sie sich aus der Pseudomorphose in die nachbarlichen femischen Silikatmineralien und in die zersetzten Teile der Feldspate hinein. Der Uralit und die grüne Hornblende bewahren zwar die Gestalt des ursprünglichen Minerals, aber gewöhnlich bilden sich mehrere, ein wenig verschieden orientierte Kristalle aus der ursprünglich einen Hornblende, oder aus einem Pyroxen. Besonders die Uralitpseudomorphosen bieten manchmal ein wahrhaft mosaikartiges Bild, wo die Grenzen der einzelnen Uralitlamellen nicht einmal immer scharf sind.

Der *Olivin* ist in den Gabbrogesteinen ziemlich selten, während er in den Ultrabasiten beinahe allgemein ist, nur in einigen Hornblenditvorkommen konnte ich ihn nicht nachweisen. Seine Menge ist sehr veränderlich. Meist ist sogar im Peridotit wenig vorhanden und nur in einzelnen Fällen herrscht er vorwiegend, so, daß das Gestein beinahe ganz nur aus Olivin und aus Titanomagnetit besteht. Seine Gestalt ist isometrisch, oft abgerundet und nur selten eine ganz gut geformte gedrungene Prisma oder ein isometrisches Kristall. Der Plagioklas und der Titanomagnetit verhindern nur selten die gute Kristallform. Häufig ist aber die Korrosion; manchmal ist sogar der in Dial-

lag. oder in Hornblende eingeschlossene Olivin stark korrodiert. In seinen kleineren größeren eingebuchteten Hohlräumen haben sich die später ausgeschiedenen Mineralien ausgebildet. Davon ist manchmal der Schein, als ob die sich im Olivin befindliche Hornblende, der Diallag, in einigen Fällen der Biotit ursprüngliche Einschlüsse wären, doch sie sind nur Teile von in die Resorptionsgeoden hineinreichenden, oder dort ausgebildeten Mineralien.

Gewöhnlich ist er farblos, sehr spärlich blaß grünlichgelb. Unter seinen übrigen optischen Eigenschaften erwähne ich, daß seine Lichtbrechung unter folgenden Werten variiert: $n_g = 1.690—1.718$, $n_m = 1.674—1.702$, $n_p = 1.655—1.680$. Seine optische Achsenöffnung beträgt beim n_p $87^\circ—89^\circ$. Selten ist er ganz rein, außer den normalen Einschlüssen (Titanomagnetit, Pikoit, Chromit, Apatit u. s. w.) enthält er manchmal viele opake Nadeln, Lamellchen und winzige punktartige Körner, besonders letztere reihen sich nach einzelnen Richtungen. Der in ihm vorkommende Titanomagnetit ist gewöhnlich kleiner, als der sich in den übrigen Mineralien befindliche Einschluss, oder ein freies Kristall, also der Olivin hat ihn frühzeitig eingeschlossen. Der Olivin wird in einzelnen Gesteinen am Rande rot, aber dies kommt selten vor. Bei seiner Zersetzung scheidet manchmal viel, manchmal wenig Eisenerz aus, welches sich manchmal längs einzelner Streifen oder längs der ursprünglichen Spaltungen anhäuft.

Die frischesten Olivingesteine kommen im Stollen vor, aber der Olivin ist auch noch in diesen häufig in Umwandlung, besonders am Anfang und am Ende des Stollens. An mehreren Stellen der Majorlápa ist er auch dort noch zersetzt, wo die übrigen Gemengteile beinahe ganz oder ganz frisch sind. Ferner habe ich erfahren, daß die den Olivin umwandelnden Wirkungen selbst auf kleineren Gebiete nicht gleichmäßig wirkten. Die den zersetzten und die den frischen Olivin enthaltenden Gesteine wechseln launenhaft ab. Längs der Verwerfungen, der Brüche, welche in der Gegend häufig sind, ist der Olivin immer ganz zersetzt, aber nur direkt neben dem Bruch, also die umändernden Faktoren haben nur mit geringer Kraft gewirkt. Es gibt viele solche Handexemplare, in deren einer Hälfte der Olivin ganz zersetzt ist, während er in der anderen

Hälfte ganz frisch ist. Dies können wir sogar auch binnen einen kleinen Dünnschliff beobachten. Ebenfalls hier können wir die Wirkung längs der ungemein feinen dünnen Risse sehen, längs welcher der Olivin ebenfalls umgeändert, oder in Umwandlung begriffen ist. Der den zersetzten Olivin enthaltende Teil, in welchem die übrigen Gemengteile oft frisch geblieben sind, übergeht kürzlich in den ganz frischen Teil. Auch das kommt vor, daß der gegen den Riss fallende Teil je eines größeren Olivinkristalles mit Serpentinmaschen durchwoben, während die andere Hälfte frisch ist. Reichlich sind aber solche Gesteine vorhanden, in welchen nicht nur der Olivin, sondern sämtliche übrigen femischen Silikatmineralien sich zu Serpentin verwandelten.

Aus dem Olivin ist meist stark gefärbter und mannigfaltig erscheinender Iddingsit entstanden, während der normale Chrysotil fast eine Seltenheit ist. Die Serpentinisierung wird außer von den erwähnten Eisenerzen oft von reichlicher Titanausscheidung begleitet, welche die Serpentinpseudomorphose manchmal wahrhaft vollstopft. Aber Titanit wurde auch der größte Teil des den Olivin durchwebenden ursprünglichen Eisenerzes. Selten ist und nur auf einen kleinen Teil des Olivins dehnt sich die Pilitbildung aus. In der Majorlápá und im freien Vorraum des Stollens im basischen Olivingabbro und im Peridotit sind auch solche Pseudomorphosen nach dem Olivin vorhanden, deren Netz Serpentin und Eisenerz bildet, die Maschen des Netzes aber füllt Quarz und Chalcedon aus. Die serpentinische Zersetzung umspinnt neben den Längs- und Querspaltungen den Olivin. Die meisten solche beginnenden Umwandlungen bringen eine Maschenstruktur hervor, auf die Ziehungsrichtung der Maschen stehen die Serpentinfasern und feinen Lamellen senkrecht. Die Maschenstruktur verwascht sich aber bei der fortlaufenden Zersetzung und die ganze, wirklich gut geformte Pseudomorphose verändert sich zu einem dichten Serpentinaggregat oder zu einem im Großen einheitlichen Haufen von Iddingsitlamellen. Manchmal füllt ein einziges Iddingsitkristall die Pseudomorphose aus.

Der *Biotit* ist in diesen titanomagnetithaltigen Gesteinen nicht einmal in kleinen Mengen häufig. In bedeutender Menge habe ich ihn im oberen Teile der Majorlápá gefunden: in basi-

schen und saueren Gabbro, welcher dynamisch ziemlich metamorph ist. Die Biotitlamellen erreichen hier auch eine Größe bis zu 3 mm. In kleiner oder sehr kleiner Menge kommt er auch in anderen Teilen des Gebietes in Gabbro und in Peridotit vor, ohne in Betracht zu nehmen, ob die Gesteine frisch oder umwandelnd sind. In diesen Gesteinen bildet er kleine, höchstens 1 mm ige Lamellen, welche man zwischen Magnetit und Olivin, zwischen Magnetit und Plagioklas, zwischen Olivin und Augit, zwischen Diallag und Plagioklas usw. u. s. w. finden kann. Diese Begleitmineralien sind an den meisten Stellen frisch. Der Biotit umgibt manchmal den Magnetit. Ich habe auch im Resorptionsgeode des Olivins gefunden, in ziemlich zersetzten Zustand.

Die großen Biotitlamellen der erwähnten Gesteine der Majorlápa sind stark runzelig, auch mehrfach gefaltet und ihre Ränder ausgefranst. Aber auch die anderorts vorkommenden Lamellen sind etwas runzelig. Der Biotit ist immer xenomorph, seine Farbe ist allgemein braun, am lebhaftesten gefärbt ist der aus der Majorlápa, welcher bräunlichrot ist. Seine Lichtbrechung ist genügend stark: n_g (und n_m) = 1.610, n_p = 1.568, seine Achsenöffnung ist immer sehr klein, kaum einige Grade, meist scheint er aber einachsigt zu sein. Sein Pleochroismus ist abwechselnd: n_g (und n_m) = dunkelrotbraun, lebhaft bräunlichrot, dunkel gelblichbraun, n_p = sehr blaßgelb, blaßbraun, beinahe farblos. Ich habe aber auch Pleochroismus mit blutroter (n_g) und beinahe farbloser (n_p) Farbenänderung gefunden. Seine Zersetzung äußert sich hauptsächlich in der Ausbleichung, aber stellenweise hat sich daraus auch Pennin gebildet. Beide Vorgänge sind mit reichlicher Eisenerz- und Titanitausscheidung in Verbindung.

Ebenfalls hier erwähne ich jenes eigentümliche glimmerartige Mineral, welches meist im umgewandelten Gabbroperidotit, aber auch anderwärts vorkommt. Es ist offenbar ein aus Olivin stammendes sekundäres Produkt, welches manchmal das ursprüngliche Olivinkristall ganz ausfüllt. An seinen etwas runzeligen Lamellen können wir außer der ausgezeichneten basischen Spaltung auch eine auf diese senkrechte Spaltung wahrnehmen. Sein Pleochroismus ist sehr verschieden: n_g (und n_m) = gelblichbraun, ganz dunkelbraun, n_p = licht aber

lebhaft gelb. Seine mittlere Doppelbrechung ist 0.040, aber es kommen viel kleinere und auch grössere vor. Sein Achsenbild ist so trüb, daß man auf den negativen Charakter und darauf, daß sie vielleicht einachsigt ist, nur an manchen Stellen folgern kann. Manchmal ist er dem im ebendenselben Gestein vorkommenden beinahe einachsigen Iddingsit so ähnlich, daß man sie kaum von einander unterscheiden kann.

Die Menge des *Titanomagnetits* verändert sich fortwährend, aber er ist nur im saueren Gabbro und in manchen Hornblenditen wenig vorhanden, während er in den übrigen Gesteinen ausnahmslos beträchtlich ist. In einzelnen ist er mit den femischen Silikatmineralien gleichrangig, mancherorts herrscht er sogar vor. Auf Grund der sehr ausführlichen volumetrischen Messungen hat es sich ergeben, daß abgesehen von den an Erz besonders reichen Arten, in den Gabbros durchschnittlich 8 %, in den gabbroiden Ultrabasiten 15 %, in den Ultrabasiten durchschnittlich 21 % Titanomagnetitinhalt ist. Er erhebt sich aber in einzelnen Gesteinen auch bis 50 %, in erzigten Nestern, Schnüren und Schlieren war der größte in den gemessenen Fällen 90 %. Wenn die Menge des Titanomagnetits größer als normal ist, bildet er ziemlich oft ein zusammenhängendes dickes Netz, in welches die übrigen Gemengteile eingebettet sind. Bei dieser sideronitischen Struktur spielt das Eisenerz oft eine ausgesprochen raumausfüllende Rolle. In einzelnen Peridotiten ist das Eisenerznetz um die Olivinkörner dünner, während im Begegnungsraume von 3—4 Olivinkörnern sich so angesammelt hat, daß es wirkliche Knoten bildet.

Es ist aber unzweifelhaft, daß der Titanomagnetit an den meisten Stellen unter die ersten Kristallisierungsprodukte gehört, deshalb ist er an jenen Stellen, wo er nicht in Anhäufungen auftritt, sondern einzeln, häufig automorph, obzwar eine kleinere-größere Abrundung beinahe allgemein ist. Manchmal bestehen die größeren Ansammlungen, ja sogar auch die Schliere aus beinahe, oder ganz automorphen Körnern. Wenn wir die abgerundeten Körner näher untersuchen, können wir in einzelnen Fällen erkennen, daß die rundlichen Seiten eigentlich aus sehr winzigen geraden Flächen bestehen, welche sich eigentlich längs einer krummen Linie reihen. Also auch die vielfältige Verwachsung kann die Abrundung hervorbringen.

so ist also manches separat stehende Korn kein einzelner Kristall, sondern eine Gesellschaft miteinander verwachsener Kriställchen. Aber auch das ist bestimmt, daß man die Bildung der Abrundung häufig in anderen Ursachen suchen muß, in der Korrosion oder eventuell in einer solchen ursprünglichen Ausbildung. Dabei sind reichlich ganz regelmäßige Kristalle mit scharfen Grenzlinien, besonders in den großen Diagonalen habe ich solche wahrgenommen, aber sie kommen selten auch in Olivin vor. Die sich in der Hornblende befindlichen sind meistens abgerundet, was durch die späte Ausscheidung der Hornblende gut begründet ist.

Die Größe der Kristalle und die einzelnen Körner scheinen den gänzlich verwachsenen Kristallgesellschaften sind meist nur um weniger kleiner als die der übrigen Gemengteile. Die Größe des größten automorphen Kristalls erreicht auch 3 mm. Diese großen Kristalle und Körner kommen in solchen Gesteinen vor, welche reich an Hornblende sind. Auch das kann man im allgemeinen sagen, daß die einzelnen Körner im Gabbro bedeutend kleiner sind, als in den Ultrabasiten, in welchen also die Kristallisierung fördernden physikochemischen Verhältnisse bis längerer Zeit günstig waren. Die Dicke der schlierig ausgeschiedenen Erzhaufen war auf der Oberfläche in einem Falle 10 cm, sonst habe ich überall viel dünnere gefunden. Die einzelnen Erzkörner, insofern man sie nämlich in den Erzscheren unterscheiden kann, überschreiten in diesen derben Erzhaufen kaum die Größe von 1 mm.

Was das Verhältnis des Titanomagnetits zu den übrigen Mineralien betrifft, darüber finden wir folgende abwechselnde Umstände: dem Olivin gegenüber bewahrt er nur zum Teil seine automorphe Gestalt, im Olivin ist er häufig, ja sogar beinahe allgemein als Einschuß, während in ihm der Olivineinschuß nur spärlich vorkommt. Im letzteren Falle ist die Erscheinung entweder so, daß den Olivin nicht ein einzelner Titanomagnetitkristall, sondern ein Aggregat umgibt, dessen einzelne Körner man gut unterscheiden kann, oder ist der ganze Eisenerzrahmen zusammenfließend, einheitlich. Dem Plagioklas gegenüber ist er viel öfter automorph als nicht, aber auch das ist ziemlich häufig, daß das automorphe Ende des Plagioklas in das Eisenerzkorn hineinreicht. Dem Pyroxen und der Horn-

blende gegenüber ist er beinahe immer automorph, aber auch das Gegenteil kommt, zwar selten vor. Die Hornblende, wie auch der Biotit umgeben das Erz oft als dünne Haut. Der Apatiteinschluß ist im Titanomagnetit gewöhnlich.

Die detaillierte chalkographische Untersuchung des Titanomagnetits hat mein Schüler Dr. ALADÁR VIDACS übernommen, deshalb erwähne ich von meinen eigenen, sich auf die Struktur beziehenden Untersuchungen nur so viel, daß sie unter dem Opakilluminator meist homogen scheint, an manchen Stellen kann man aber in den Kristallen lichtere und etwas dunklere, stärker oder schwächer metallglänzende Teile (Magnetit und Ilmenit) von einander gut unterscheiden. Diese Teile wechseln miteinander manchmal linienartig, an anderen Stellen ganz unregelmäßig ab. Es ist ein häufiger Fall, daß der größte Teil des Kristalls stärker metallglänzender, heller reflektierender Magnetit ist und dieser enthält in kleiner Anzahl etwas dunklere, graue, winzige Körner oder Aggregate. Aber auch umgekehrt ist er häufig. Auch das kommt vor, daß im lichtgrauen Magnetit überhaupt nicht regelmäßig gelagerte, etwas dunkler graue leistenförmige Gebilde sind. Regelmäßige Zeichnungen habe ich keine gesehen, aber vielleicht können die detaillierten Untersuchungen auch solche nachweisen. Das können wir schon jetzt feststellen, daß das Verhältnis des Magnetits und Ilmenits an jenen wenigen Stellen, wo sie im Rahmen eines Kristalls sich von einander absonderten, auffällig abwechselnd.

Auf den Titanomagnetit ist die sehr verschiedenartige Zersetzungsweise charakteristisch. Eine häufige Art der beginnenden Zersetzung ist, daß das Kristall an seinen Rändern sich zu Titanit umzuändern beginnt, welcher auf einer Seite das Erzkorn mit einer dünneren dickeren Rinde bedeckt; manchmal umgibt sie dasselbe auch ganz. Eine andere Zersetzung ist jene, bei welcher die noch ziemlich frischen Erzkörner im reflektierenden Lichte rote oder braune Adern durchspinnen. Eine häufige Art der völligen Zersetzung ist jene, in welcher er sich zu Limonit oder Haematit bei reichlicher Titanitausscheidung umändert; ein häufiger anderer Fall ist es, wann er hauptsächlich titanitisiert. Der sich bildende Titanit ist in einer großen Anzahl der Fälle nicht rein, er ist mit Limonit innig vermengt; es gibt aber auch aus xenomorphen reinen Körnchen bestehende

Titanitaggregate. An den Rändern der Titanit-Limonithaufen kommen auch solche reine Körnchen vor. Auch das geschieht, daß der Titanomagnetit sich in seinem ganzen zu hell gefärbten Leukoxen (Titanomorphit) umwandelt, in welchem die Erzrelikte die Form eines unregelmäßigen Kornes oder Stäbchens besitzen. Eine solche Gitterstruktur aber, welche auf das Innere des vom Ilmenit entstandenen Leukoxens so charakteristisch und was in den hiesigen Diabasen wahrlich allgemein ist, habe ich überhaupt keine gefunden, obzwar man auch solche erwähnt (6). Auch das ist ein seltener Fall, daß das Titanomagnetitkristall oder ein Teil desselben, oder aus einem Aggregat ein einziges Kristall zu dunkelbrauner, nur ein wenig durchscheinender Substanz wird, um welcher aber die Titanitausscheidung fehlt. In einzelnen solchen dunkelbraunen Pseudomorphosen unterscheiden wir bei eingehender Untersuchung winzige, stark lichtbrechende und eine hohe Doppelbrechungsfarbe besitzende Flämen, Fäden und Haufen. Dieses braune Material ist bei reflektiertem Licht ebenso weißlich grau, wie die limonitischen Titanithaufen.

Ich erwähnte, daß bei der Zersetzung der femischen Silikatminerale auch Eisenerz ausscheidet, und zwar manchmal in beträchtlicher Menge, meistens in Gesellschaft von Titanit. Wenn das solche sekundäre Eisenerz zersetzt, wird es gänzlich zu Limonit oder zu limonitischen Haematit, aber ohne Titanitausscheidung. Ich erwähne noch, daß der Titanomagnetit nur bei hochgradiger Titanitisierung seine ursprüngliche Form verliert, während bei der Leukoxen-, Limonit oder Haematitbildung die gute Form der Pseudomorphosen gewöhnlich verbleibt. Bei der gänzlichen Serpentinisierung des in Rede stehenden Gesteins verteilt sich das Material des zersetzten Titanomagnetits im ganzen Gestein.

Sehr selten und auch dann nur in minimaler Menge ist der *Chromit* vorhanden, welchen ich in brauner oder rotbrauner Farbe durchschimmernden winzigen Oktaëdern hauptsächlich in Olivin gefunden habe, dann fand ich sie auch noch im Serpentin. In dem Peridotit ist noch eine gelbe oder gelblichbraune, manchmal ziemlich gut durchsichtige Spinellart, deren Eigenschaften am besten auf den *Pikotit* zeugen. Viel wichtiger für diese Gesteine scheint der *Apatit*, welcher im Gabbro des un-

teren Teiles der Majorlápa und des Kecskéiarks in normal kleiner Menge, im Ultrabazit des Vaskapuer Stollens aber auch minimal nur an wenigen Stellen nachweisen kann, während ebenfalls im Stollen zwischen 10—12·25 m solcher Olivingabbro und Gabbroperidotit vorkommt, teils in umgewandeltem Zustand, die in einzelnen Teilen auffallend viel Apatit in höchstens 0·6 mm langen, aber gewöhnlich viel kleineren Kristallen enthalten. Ebenfalls viel Apatit ist in einem Teil der Majorlápa (250 m) in Hornblendebiotitgabbro. An diesen Stellen schneiden Gänge die Gesteine durch. Die einzelnen schlanken oder ein wenig gedrunenen Apatitprismen sind oft zersprungen, ja auch zerbrochen. Der *Zirkon* war nur im Gabbro der Majorlápa nachweisbar, wo ich in einem Diablagabbro (146 m) ein 0·8 mmiges Zirkonkristall gefunden habe. In den saueren Pegmatiten des Grabens ist der *Zirkon* häufig. Der *Rutil* kommt nicht oft vor, hauptsächlich ist er in den saueren Gabbros der Majorlápa und in biotithaltigen Gesteinen zu finden, manchmal in der Form eines Sagenitnetzes.

Der *Pyrit* ist in den Gabbros der Majorlápa in kleiner Menge ziemlich häufig, wo man ihn auch an den Absonderungsflächen manchmal frischer Gesteine in der Form dünnerer, dickerer Überzüge finden kann, welche in den Dünnschliffen in der Form langer Schnüre erscheinen. Er kommt aber auch in der Form von kleineren größeren Aggregaten vor. Diese Aggregate sind charakteristisch schwammartig ausgebildet. Ferner habe ich ihn mit Titanomagnetit zusammengewachsen gefunden; selten kommt er auch als vollständige Pseudomorphose nach Magnetit vor. Häufig enthält er kleine Magnetitrelikte, in einzelnen Aggregaten ist sogar auch Titanit vorhanden, zum Zeichen dessen, daß sich der Titanomagnetit früher zersetzte. In den Ultrabasiten ist der *Pyrit* sehr selten.

Die sekundären Mineralien alldieser Gesteine habe ich kurz bereits bei der Besprechung der primären Mineralien genannt, deshalb erwähne ich hier nur folgendes: der größte Teil des Chlorits ist *Pennin*, ein kleiner Teil desselben ist *Klinochlor*. Der *Pennin* ist meistens von radialschuppiger Ausbildung; der *Klinochlor* bildet schon etwas besser geformte Lamellen. Auch der *Ripidolith* ist vorhanden; in strahlig geordneten oder unregelmäßig verworrenen Haufen. Von den Epidot-

arten ist der häufigste der gewöhnliche *Epidot*, welcher in gelblichgrünen (Pistazit) länglichen Kristallen, aber meist in Körneraggregaten gefunden wird. Mit ihm kommt in ähnlicher Erscheinung der *Klinozoisit* vor, welcher aber durchschnittlich eine bessere Form hat und größere Prismen bildet. Schon seltener ist der *Zoisit*, in gedruigtenen, kleinen, wasserklaren Prismen. In einigen an Hornblende reichen Gesteinen kommt auch *Orthit* vor, in ziemlich unregelmäßigen Körnchen, manchmal mit einem pleochroitischen Hof. Im Saussurit kann man hie und da auch *Granat* finden, gewöhnlich in winzigen, unregelmäßigen und farblosen Körnchen.

Während der größte Teil des Chlorits und des Epidots in den Gesteinen zerstreut zu finden ist, unterdessen ist der *Prehnit* meist neben einzelnen Adern vorhanden, nur in ganz umgewandelten Gabbros kommt er in größeren Nestern oder im ganzen Gestein verteilt vor. Er erscheint in charakteristisch faserigen und fächerförmig divergierenden lamelligen Aggregaten, oder in unregelmäßigen, breiten, nicht einheitlichen Lamellen.

Von den Serpentinarten herrscht überall der *Iddingit*, während der *Chrysotil* und der *Bastit* spärlich vorkommen, der letztere findet sich manchmal in grösserer Menge. Der *Iddingsit* unterscheidet sich nicht nur in seinem Erscheinen, sondern auch in seinen Eigenschaften nach den einzelnen Orten. Die Gestalt der Pseudomorphosen läßt manchmal sogar noch in ganz serpentinierten Gesteinen die Form des primären Minerals erkennen, binnen welcher manchmal einheitliche Iddingsitlamellen sind. Die Ränder der Pseudomorphosen sind oft magnetitisch, aber auch in ihrem Inneren sind Magnetitstreifen. Die Farbe des Iddingsits: hell zitronengelb, orangengelb, orangenrot, rotbraun, braun mit grünlicher Schattierung. Sein Pleochroismus ist sogar in ein und demselben Gestein verschieden: manchmal ist er sehr stark, manchmal ist er neben der starken Farbe auch schwach, manchmal äußert er sich nur im Unterschiede der Absorption. Die Farbe und die Absorption ist in der Richtung des n_g und des n_m immer stärker, als die des n_p . Einige häufigere Pleochroismen sind folgende: n_g und n_m = dunkel kastanienbraun, ganz dunkel bräunlichgrün, schwärzlichgrün, dunkel rotbraun, dunkel gelblichbraun und

dunkel bräunlichgelb, n_p = licht gelblichbraun, hell gelblichrot, licht rotbraun, licht grünlichbraun, lebhaft zitronengelb. Die optische Achsenöffnung ist veränderlich, manchmal öffnen sich kaum die Achsen, manchmal sind sie bestimmt zweiachsig; um n_p habe ich die größte Achsenöffnung 25° gefunden. Seine Doppelbrechung ist ebenfalls sehr veränderlich, die größte war 0.045. *Es ist wahrscheinlich, daß man unter der Benennung Iddingsit mehrerlei Mineralien oder verschiedene Umänderungsstadien verstehen muß.*

Im freien Vorraum des Vaskapuer Hauptstollens kommen im Inneren des Iddingsitnetzes auch Quarzkörner vor. Aber der Quarz erscheint auch in Verbindung mit Prehnitadern und Aggregaten, sogar auch selbstständig in dicken Gängen sowohl im Gabbro, als auch an mehreren Stellen der Ultrabasite des Stollens.

Unter den sekundären Mineralien ist der seltenste der *Kalzit*, welcher meist längs einzelner Gesteinsgänge zu sehen ist, aber er erscheint auch im ganz zersetzten Feldspat, manchmal sogar auch in den Pseudomorphosen der femischen Mineralien.

Petrochemische Daten. Mit Beziehung auf die besprochenen Gesteine stehen mir 12 solche Analysen zur Verfügung, deren Gesteine ich auch näher untersucht habe. Von diesen habe ich 6 Analysen an unten angegebenen Orten bereits mitgeteilt, 6 Analysen sind neu. Außerdem sind noch 2 solche Analysen, welche sich auf den aus dem Gestein ausgewählten Titanomagnetit beziehen. Die analysierten Gesteine sind folgende:

1. *Diallaggabbro*, Majorlápa um 227 m. Analysiert: Dr. K. EMSZT 1930. Die Analyse habe ich mitgeteilt: Földtani Közlöny. Bd. LX. 64 p. Budapest 1931.
2. *Diallaghornblendegabbro*, Vorraum des Vaskapuer Stollens. Analysiert: E. POLNER. 1933.
3. *Hornblendegabbropyroxenit*, Majorlápa um 180 m. Analysiert: E. POLNER, 1935.
4. *Diallaghornblendegabbroperidotit*, Majorlápa um 145 m. Analysiert Dr. K. EMSZT, 1930. Die Analyse habe ich mitgeteilt: Földtani Közlöny Bd. LX, p. 61. Budapest 1931.

5. *Titanomagnetitgabbroperidotit*, Majorlápá um 190 m. Analysiert Dr. K. EMSZT 1935. Die Analyse habe ich mitgeteilt: Földtani Közlöny. Bd. LXV. p. 311. Budapest 1935.

6. „*Wehrli*“ Ende des Vaskapuer (Kecskefark) Stollens (31·8 m?) Analysiert Dr. K. EMSZT 1906. Die Analyse hat M. v. PÁLFY mitgeteilt: Földtani Közlöny. Bd. XL. p. 483. Budapest, 1910.

7. *Hornblendeperidotit*, Vaskapuer Stollen 15·2 m. Analysiert: Dr. K. EMSZT 1930. Die Analyse habe ich mitgeteilt: Földtani Közlöny Bd. LX. p. 61. Budapest, 1930.

8. *Hornblendediallagit*, Vaskapuer Stollen 22·7 m. Analysiert E. POLNER 1936.

9. *Hornblendediallagit*, grobkörnig, ebenda 15·7 m. Analysiert E. POLNER 1936.

10. *Titanomagnetitperidotit*, Majorlápá um 192 m. Analysiert: Dr. K. EMSZT 1930. Die Analyse habe ich mitgeteilt: Földtani Közlöny Bd. LX. p. 61—62. Budapest, 1930.

11. *Titanomagnetitanorthositgabbro*, Majorlápá um 155 m. Analysiert: E. POLNER 1933.

12. *Titanomagnetitdiallagperidotit*, mit verhältnismäßig wenigem Olivin, Vaskapuer Stollen 18·5 m. Analysiert: E. POLNER 1936.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, die sich auf die mineralische Zusammensetzung dieser analysierten Gesteine beziehenden Resultate der volumetrischen Messungen mitzuteilen. Diese Werte sind Mittelwerte, nämlich aus verschiedenen Teilen der analysierten Gesteine habe ich mehrere Dünnschliffe gefertigt und auf Grund der Ergebnisse der sich auf diese beziehenden Messungen habe ich die unteren Zahlen ausgerechnet. Der in der Tabelle angegebene Ausdruck „Sonst“ bezieht sich auf die Gesamtheit der in minimaler Menge vorkommenden Mineralien (Apatit, Zirkon, Rutil, Pikotit u. s. w.). Den Diallag und die übrigen monoklinen Pyroxene habe ich zusammengerechnet, und als Diallag genannt, weil der Diallag in diesen analysierten Gesteinen von den monoklinen Pyroxenen der herrschende ist und auch übrigens kann man ihn nicht immer z. B. vom Diopsid scharf abgrenzen. Im allgemeinen kann ich sagen, daß diese quantitative Zusammensetzung manchmal sogar in einem analysierten Gesteinsexem-

plar sich zwischen weiten Grenzen verändert. dies habe ich besonders bei den Ultrabasiten der Majorlápá erfahren.

	Pl	Di	Ho	Ol	Mt	Br	Bi	Sonst
1. Diallaggabbro	52	30	3	—	8	4	2	1
2. Di. ho. gabbro	57	22	10	4	6·5	—	—	0·5
3. Ho. gabbroproxenit .	16	42	21	—	13	6·5	—	1·5
4. Di. gabbroperidotit .	10	20	16	24	20	—	8	2
5. Mt. gabbroperidotit .	19	24	7	21	28	—	—	1
6. „Wehrilit“	—	23	19	32	25	—	—	1
7. Hornblendeperidotit .	—	6	38	25	22	3	5	1
8. Hornblendediallagit .	—	43	24	6	20	6	—	1
9. Hornblendediallagit .	—	54	19	4	14	8	—	1
10. Mt. peridotit	—	10	3	50	30	2	4	1
11. Mt. an. gabbro	54	7·5	—	—	37	—	—	1·5
12. Mt. di. peridotit . . .	—	34	8	21	36	—	—	1

(Abkürzungen: Pl = Plagioklas, Di = Diallag, Diopsid, Diopsid-
augit, Titanaugit. Ho = braune und dunkelbraune Hornblende. Ol =
Olivin. Br = Bronzit. Bi = Biotit. An = Anorosit.)

Die Daten der ursprünglichen Analysen sind folgende:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
SiO ₂	45·01	41·30	35·02	33·52	32·66	32·58
TiO ₂	3·55	2·99	5·98	7·71	23·16	6·07
Al ₂ O ₃	15·36	19·93	10·40	4·68	9·30	1·51
Fe ₂ O ₃	4·61	5·76	6·70	7·12	6·34	7·88
FeO	9·83	8·05	17·70	28·61	14·98	29·85
MnO	0·21	0·44	0·49	0·40	0·31	0·29
MgO	4·48	4·45	10·05	12·25	3·65	14·46
CaO	10·74	11·00	9·15	2·92	7·99	5·60
Na ₂ O	2·99	1·24	0·80	1·39	0·77	0·45
K ₂ O	Spur	0·21	0·12	Spur	—	Spur
P ₂ O ₅	0·05	0·31	0·43	0·09	0·15	—
+H ₂ O	2·40	3·59	2·79	0·99	0·44	1·08
—H ₂ O	0·23	0·17	0·10	0·15	0·11	—
	99·46	99·44	99·73	99·83	99·86	99·77
Spez. G.	2·991	2·823	2·982	3·350	3·412	3·390
	7.	8.	9.	10.	11.	12.
SiO ₂	32·21	31·80	30·82	29·62	28·30	22·50
TiO ₂	9·29	16·80	18·80	8·73	15·20	15·00
Al ₂ O ₃	2·95	2·10	2·80	3·21	14·31	Spur
Fe ₂ O ₃	3·79	6·84	1·50	8·14	8·70	21·40
FeO	28·55	19·10	22·15	33·84	20·00	25·56
MnO	0·30	0·53	0·77	0·37	0·58	0·87
MgO	15·28	12·30	13·68	12·90	1·02	7·95
CaO	4·90	9·20	7·68	1·18	9·35	6·35
Na ₂ O	1·57	0·94	0·56	1·33	1·96	0·10
K ₂ O	Spur	0·08	0·22	Spur	0·12	0·22
P ₂ O ₅	0·06	Spur	Spur	0·14	0·26	Spur
+H ₂ O	1·09	0·52	0·13	0·81	0·48	—
—H ₂ O	0·11	0·38	0·49	0·12	0·10	0·25
	100·10	100·56	99·66	100·39	100·38	100·20
Spez. G.	3·422	3·480	3·435	3·596	3·481 (2·917)	3·835 (3·322)

Im allgemeinen sind also sowohl die Gabbros als auch besonders die Ultrabasite sehr basische Gesteine. Ein jeder Gabbro ist basischer, als die Mittelwerte der Gabbros. Diese Basizität äussert sich nicht nur in der geringeren Menge der Kieselsäure, aber unter anderem in der großen Menge der Eisenoxyde. Im Gegensatze dazu ist die Magnesia bedeutend weniger als das normale und dasselbe kann man bei den Gabbros auch auf den Kalk sagen. Eine zweite, noch charakteristischere Eigenschaft dieser Gesteine ist die unverhältnismäßig große Menge des Titanoxydes: Dies ist so auffallend, daß sie wirklich als der wichtigste Provinzcharakter dieser Gesteine scheint, hauptsächlich wenn wir nicht nur diesen besprochenen kleinen Teil des Gabbroid-Zuges, sondern die Gabbro- und Ultrabasitgesteine des ganzen Zuges in Betracht nehmen (13.). *Dieser Titangehalt ist nach meiner Meinung nicht nur an den Titanomagnetit gebunden, sondern auch die femischen Silikat-mineralien enthalten es in beträchtlicher Menge.* Darauf weisen auch TRÖGER (14) und KUNITZ (16) auf Grund pünktlicher Berechnungen hin. Bei den Vaskapuer Gesteinen beweist dies das Vorhandensein des Titanaugits, weiter auch die bei der Zersetzung des Amphibols und des Biotits entstehenden vielen titanitischen Zersetzungsprodukte. Aber auch das scheint es zu beweisen, daß nicht immer jene Gesteine die größte Menge TiO_2 enthalten, in welchen der meiste Titanomagnetit ist. Sogar auch aus dem Olivin stammen manchmal eine gewisse Menge titanhaltiger Zersetzungsprodukte. Charakteristisch ist weiter, daß sogar in den an Olivin reichen Peridotiten (No. 6 und 10) verhältnismäßig wenig MgO enthalten ist, beinahe ebenso viel ist in den sehr wenig Olivin enthaltenden Diallagiten (No. 8 und 9). Dies läßt darauf schließen, daß der Olivin ziemlich arm an Forsteritmolekül sein kann.

All diese Verhältnisse ergeben sich noch besser, wenn wir die ursprünglichen Analysen nach den einzelnen Gruppen zusammenfassen:

	Gabbro 1, 2, 11	Gabbroid- Ultrabazit 3, 4, 5	Pyroxenit 8, 9	Peridotit 6, 7, 10, 12
SiO ₂	38·20	33·75	31·31	29·23
TiO ₂	7·24	12·28	17·80	9·77
Al ₂ O ₃	16·53	8·13	2·45	1·92
Fe ₂ O ₃	6·36	6·72	4·17	10·30
FeO	12·62	20·43	20·63	29·45
MnO	0·41	0·40	0·65	0·46
MgO	3·30	8·65	12·99	12·65
CaO	10·39	6·69	8·44	4·51
Na ₂ O	2·09	0·98	0·75	0·86
K ₂ O	0·11	0·04	0·15	0·05
P ₂ O ₅	0·20	0·22	Spur	0·05
+ H ₂ O	2·15	1·40	0·33	0·74
— H ₂ O	0·16	0·12	0·44	0·12
	99·76	99·81	100·01	100·11

Aus dieser Zusammenstellung ergeben sich mehrere charakteristische Eigenschaften. Das Wachsen der Menge der Eisenoxyde steht mit dem Wachstum des MgO nicht in geradem Verhältnisse. Dies können wir von den Gabbroid-Ultrabasiten bis zu dem Peridotit beobachten. Das MgO ist nicht in den Peridotiten am reichlichsten vorhanden, was, außer den früher erwähnten, auch der große Magnetitgehalt verursachen kann. Es ist auch charakteristisch, daß bei dieser infolge einer starken Differenzierung entstandenen Gesteinsmasse der Vorgang der Differenzierung nicht so regelmäßig zu sein scheint, als wenn wir die ganze Szarvasköer gabbroidale Masse mit sämtlichen Differenzierungsprodukten in Betracht nehmen (13), wann die Differenzierung wirklich regelmäßig genannt werden kann.

Einen ziemlich guten Überblick ergibt auch die Zusammenfassung der Molekularprozent:

	Gabbro 1, 2, 11	Gabbroid Ultrabazit 3, 4, 5	Pyroxenit 8, 9	Peridotit 6, 7, 10, 12
SiO ₂	43·68	36·95	32·51	30·64
TiO ₂	6·30	10·26	13·86	7·78
Al ₂ O ₃	11·16	5·27	1·50	1·17
FeO	18·02	24·39	21·66	34·55
MgO	5·66	14·04	20·23	19·84
CaO	12·72	7·92	9·39	5·09
Na ₂ O	2·28	1·04	0·75	0·87
K ₂ O	0·08	0·03	0·10	0·04
P ₂ O ₅	0·10	0·10	—	0·02
	100·00	100·00	100·00	100·00

Man kann ziemlich gut verfolgen, daß mit der Verminderung der Kieselsäure die Menge der Tonerde und der Alkalien eben-

falls geringer wird, aber die FeMg-Oxyde mehren sich, ferner auch das, daß mit der Abnahme der Kieselsäure auch das CaO abnimmt; nur beim Pyroxenit ist ein Rücksprung. Dies ist aber natürlich, denn hier spielen die CaO-enthaltenden Pyroxene die Hauptrolle. Auch bei dieser Zusammenstellung geht die wechselnde Rolle des TiO_2 hervor und das, daß es besonders in den Pyroxeniten, ferner an Amphibol und an Pyroxen ebenfalls reichen Gabbroid-Ultrabasiten besonders groß ist. Aber ebenso gut sieht man die Rolle des Eisens und der Magnesia und ihr Verhältnis zu einander, daß also *das Eisenoxyd überall herrscht, nur im Pyroxenit ist es gleich mit der Magnesia.*

Die A. OSANN'schen Typenwerte und auf Grund derselben ist die Einreihung in das System folgende:

	1.	2.	11.	3.	4.	5.
s . . .	53·16	50·29	46·47	43·07	41·61	56·95
A . . .	3·23	1·54	2·31	0·93	1·42	0·85
C . . .	6·84	12·00	7·54	5·74	1·50	5·48
F . . .	26·67	22·48	33·70	43·39	52·51	30·42
a . . .	2·5	1·5	1·5	0·5	1	0·5
c . . .	5·5	10	5	3·5	1	4·5
f . . .	22	18·5	23·5	26	28	25
n . . .	10	9	9·6	9	10	10
Reihe	α	α	α	α	α	α
k . . .	0·89	0·90	0·74	0·71	0·64	1·22
Typus	83	89	83	99	102	78
Ver-	Gabb-	Gabb-	Gabb-	Ari-	Schries-	Oliv.
wand.	ro	ro	ro	égit	heimit	gabb.
Gest.	503	549	511	593	601	468

	6.	7.	8.	9.	10.	12.
s . . .	38·22	40·17	46·06	46·68	38·22	37·17
A . . .	0·45	1·56	1·01	0·70	1·36	0·26
C . . .	0·46	0·22	0·27	1·02	0·64	—
F . . .	59·96	56·25	51·38	49·88	57·72	62·57
a . . .	0·5	1	0·5	0·5	0·5	—
c . . .	0·5	0	0	0·5	0·5	—
f . . .	29	29	29·5	29	29	30
n . . .	10	10	9·4	8	10	4·2
Reihe	α	α	α	α	α	δ
k . . .	0·59	0·60	0·79	0·83	0·56	0·59
Typus	101	101	94	66	103	101
Ver-	Wehr-	Wehr-	Kos-	Pyro-	Horn-	Kim-
wand.	lit	lit	wit	xenit	perid.	berl.
Gest.	596	598	557	387	609	600

Der s Wert ist infolge des großen Titanioxydgehaltes beständig größer als der, den wir bei diesen basischen Gesteinen erwarten würden. Eben dies ist die Ursache, daß wir den Gabbro-peridotit No. 5 beinahe nur mit Gewalt in das OSANN'sche System

einreihen können, weil bei solchen Werten man kein einziges wirklich verwandtes Gestein finden kann. Der Kieselsäuregehalt dieses Gesteins beträgt nur 32·66 %, während im 468. Olivin-gabbro von Tumleo, neben welchen ich gezwungen war ihn einzuteilen, die Menge der Kieselsäure 46·09 % beträgt. Insofern wir aber den Titanoxyd nicht zum *s* rechnen, so ist das Gestein des 99. (Lherz), als auch das des 105. (Avezac) Typus nahe verwandt mit ihm. Ebenso schwer ist die Einteilung des Magnetitanorthositgabbro No. 11. Wenn wir aber von ihm den quantitativ bestimmten Titanomagnetit abziehen, dann bekommen wir folgende Werte:

Gestein	s	A	C	F	a	c	f	n	so	k
No. 11 . . .	53·92	3·44	10·58	17·85	3·5	10	16·5	9·6	<i>a</i>	0·90
No. 90 . . .	54·93	3·01	12·20	16·15	3	11·5	15·5	9·2	<i>a</i>	0·92

Dieses verwandte Gestein No. 90 ist ein in den Richterhof Typus gehörender Anorthositgabbro, dessen Werte mit denen des Anorthositgabbro von Majorlápá ziemlich gut übereinstimmen.

Diese OSANN'schen Werte zeigen jenen allgemeinen Charakterzug, der aus dem Szarvasköer gabbroidalen Magma differenzierten Gesteine sehr gut, daß das Alkaliverhältnis (*n*) eine besonders große Zahl gibt; aus diesen ist nur der Peridotit No. 12 eine Ausnahme, in welchem übrigens kein Feldspat ist. Im OSANN'schen Dreieck fallen sie in den IV-ten Sextant und zwar die Gabbros teilweise zwischen die basischen Gabbros, teilweise lagern sie sich mit den gabbroiden Ultrabasiten und den Ultrabasiten zusammen in der Pyroxenit-Peridotit Gruppe in der Nähe des *F* Eckes.

Die Niggli-Beckeschen Werte:

	1.	2.	11.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	12.
si . .	107	96	62	68	61	86	55	56	59	59	50	39
ti . .	5·6	5·2	25	8·6	10	46	7·5	12	23	27	10	20
qz . .	-21	-16	-55	-38	-49	-21	-47	-54	-49	-47	-58	-63
al . .	21·5	27·5	18·5	12	5	14·5	1·5	3	2	3	3·5	0
fm . .	44	42	55	67·5	87	61	87·5	85·5	77	79·5	92·5	87·5
c . .	27·5	27·5	22	19	5·5	22·5	10	9	19	16	2	12
alk . .	7	3	4·5	1·5	2·5	2	1	2·5	2	1·5	2	0·5
k . .	0	·09	·03	·09	—	—	—	—	·05	·11	—	·58
mg . .	36	·36	·06	·42	·38	·23	·40	·46	·46	·50	·35	·23
Schn.	4	4	3	3	1	3	1½	1	2	2	1	2
ξ . .	28	30	23	13	7	16	2	5	4	4	5	0·5
η . .	49	55	40	31	10	37	11	12	21	19	5	12
ζ . .	34	30	26	20	8	24	10	11	21	17	4	12·5
σ ₀₁₁ .	10·2	17·3	9·9	7·4	1·7	8·8	0·7	0·3	—	1	1	0·3

	1.	2.	11.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	12.
Magma	Gabbro H. P. gabbro	Ossipit H. P. gabbro	Issit N. gabbro	H. Pyrox. Per.	Peridotit	Issit Hornblendit	Peridotit	Peridotit	H. Pyrox. Per.	H. Pyrox. Per.	Peridotit	Peridotit

Aus den NIGGLischen Werten ist die spezielle Eigenschaft der gabbroidalen Gesteine des Bükk Gebirges am besten ersichtlich, daß das MgO selbst in den an Olivin reichen Gesteinen den Eisenoxyden gegenüber untergeordnet ist, ferner, daß in den Pyroxeniten dieses Verhältnis für das MgO günstiger ist, als in den Peridotiten. Natürlich müßte man die chemische Zusammensetzung des Olivins dieser Gesteine kennen, um dessen Ursache zu finden, aber bisher ist es noch nicht gelungen, den Olivin rein auszuwählen. Das optische Verhalten weist allenfalls auf gewöhnlichen Olivin und nicht auf Eisenolivin. Charakteristisch ist ferner die Alkalizahl (k), sowie auch die Titanzahl (ti). Die Kalkzahl (c) ist sehr veränderlich, soviel ist aber regelmäßig, daß ihr kleinster Wert im Gesteine mit der größten fm Zahl ist, der größte aber in den Gabbros mit der kleinsten fm Zahl. Die ein wenig unregelmässige Größe der al Zahl findet teilweise in der sehr abwechselnden Menge der Hornblende ihre Erklärung. Im allgemeinen sind es lauter Gesteine mit negativer Quarzzahl.

Die Amerikanische Norm und die Stellung im System:

	1.	2.	11.	3.	4.	5.
or . . .	—	1·22	0·72	0·72	—	—
ab . . .	25·26	10·48	16·56	6·76	11·74	6·52
an . . .	28·47	48·15	29·86	24·41	6·53	21·91
hy . . .	13·05	20·23	4·28	1·42	10·33	24·29
di . . .	14·77	3·50	—	19·12	7·50	12·87
ol . . .	1·72	—	5·98	22·36	37·43	—
mt . . .	6·68	8·35	12·62	9·71	10·33	—
il . . .	6·75	0·11	28·88	11·35	14·65	7·87
ru . . .	—	2·91	—	—	—	19·02
hm . . .	—	—	—	—	—	6·34
ap . . .	0·14	0·71	0·59	0·99	0·20	0·35
Q . . .	—	—	—	—	—	—
cs . . .	—	—	4·61	—	—	—
ns . . .	—	—	—	—	—	—
ks . . .	—	—	—	—	—	—
Stelle	III. 5.	(II) III.	III. 5.	IV. 2".	IV". 2.	IV. 3.
in	4." 5.	5. (4) 5.	4. 5.	3. 1. 3.	"4. 1.	1. 1. 4.
System		(4) 5.			3".	

	6.	7.	8.	9.	10.	12.
or . .	—	—	0·50	1·28	—	—
ab . .	3·82	13·26	7·97	4·72	11·27	—
an . .	2·08	1·00	1·25	4·50	2·78	—
hy . .	4·21	—	—	—	3·36	—
di . .	19·98	3·30	38·70	30·95	1·64	39·11
ol . .	45·45	52·45	9·46	19·65	51·70	—
mt . .	11·41	5·50	9·91	2·18	11·81	31·02
il . .	11·54	17·65	31·92	35·72	16·58	28·50
ru . .	—	—	—	—	—	—
hm . .	—	—	—	—	—	—
ap . .	—	0·14	—	—	0·34	—
Q . .	—	—	—	—	—	0·77
cs . .	—	5·61	—	—	—	—
ns . .	—	—	—	—	—	0·20
ks . .	—	—	—	—	—	0·35
Stelle	V. 2.	IV (V).	'V. 1.	(IV) V.	IV (V).	V. 3(4).
in	(3) 4.	2. "5.	3. 2.	"3.(2) 3	2" "5.	1. 1.
System	1. 3.	1. 3.	1. 3.	1. 3.	1. 3".	(3) 4.

Die Bildung der Norm ist bei diesen gewöhnlich viel Titanomagnetit enthaltenden Gesteinen überhaupt nicht leicht. So z. B. wenn wir den Titanomagnetitanorthositgabbro (No. 11) auf die gewöhnliche Weise behandeln, dann gelangt er in den viel basischeren Auvergnos Subrang, hingegen wenn wir ihm den großen Titanomagnetit-Inhalt entziehen, gelangt er in den ihm viel besser entsprechenden Hessos Subrang (II. 5. 4. 5.). Eine noch schwerere Sache ist dieselbe mit dem 5. Titanomagnetitgabbroperidotit. Bei diesem verursacht nämlich die riesige Menge des Titanoxyds, daß in diesem olivinhaltigen Gestein in der Norm kein Olivin gebildet werden kann, im Gegenteil: wenn wir die Norm auf normale Weise aufstellen, dann müssen wir beinahe 8 % Quarz nachweisen (I). Wenn wir aber das ganze Ferroxyd zur Bindung des Titanoxyds verwenden, dann erhebt sich der Quarz beinahe bis 10 %. (II):

	Q	ab	an	di	hy	mt	il	ap
I. . .	7·79	6·50	21·91	12·87	7·15	9·19	21·60	0·35
II. . .	9·64	6·50	21·91	16·13	—	9·19	26·28	0·35

Damit also doch kein freier Quarz im Norm dieses olivinhaltigen basischen Gesteines sei, bin ich bei der Aufstellung der in der Tabelle angeführten Norm so vorgegangen, daß ich bei dem Bilden des Hypersthens soviel Ferroxyd zum Magnesiarest gab, wieviel zur Bindung der Kieselsäure notwendig war. So ist aber im Hypersthen der obigen Norm fünfmal so viel FeO als

MgO vorhanden. Ebenfalls die große Titanomagnetitmenge ist die Ursache, daß ich im wirklich ultrabasischen Peridotit No. 12 auch keinen Olivin bilden konnte, hingegen Quarz ja, aber an diesem konnte man nichts helfen.

Abgesehen von diesen Fällen, gelangen die Vaskapuer Gesteine in jene Subrange, welche schon Vertreter haben, wirklich zwischen nahe verwandte Gesteine.

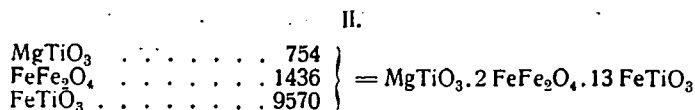
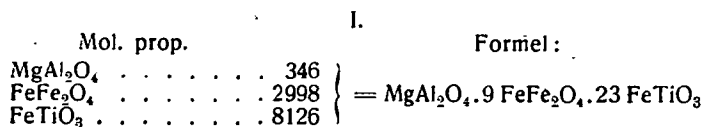
Abgesonderter Titanomagnetit. Die aus dem Gestein abgesonderten und analysierten zwei Titanomagnetite stammen aus zwei ganz verschiedenen Gesteinen. Der eine aus dem aus der Majorlápá (um 181 m) stammenden Titanomagnetitanorthositgabbro No. 11, der andere aus dem im Vaskapuer Stollen (18·5 m) gesammelten Titanomagnetitperidotit No. 12. Aus beiden Gesteinen geschah die Aussonderung mittels CLERICI Lösung (Thalliummalonát-Formiat) Spez. Gew. = 4·2. Die Auserwählung und die Analyse vollzog Herr Assistent E. POLNER, dipl. Ing. Chem. in meinem Institute.

Das spez. Gew. des Anorthositgabbros von Majorlápá war vor der Auserwählung 3·481, nach der Absonderung des Erzes 2·917. Des spez. Gewicht des auserwählten Erzes (I) war 4·725.

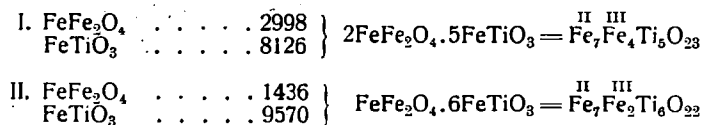
Das ursprüngliche spez. Gewicht des erwähnten Peridotits des Stollens beträgt 3·835, nach der Auserwählung 3·322, das spez. Gewicht des auserwählten Erzes (II) 4·680.

Urspr. Analysen	OSANNS Werte		NIGGLIS Werte		Amerikan. Norm	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.
SiO ₂	0·10	2·54	s 30·92	41·10	si	0·2 5
TiO ₂	32·20	41·30	A —	—	ti	47 66
Al ₂ O ₃	1·74	—	C —	—	qz	—99·8 —95
Fe ₂ O ₃	23·98	11·49	F 67·67	58·90	al	2 —
FeO	40·10	38·60	a —	—	fm	98 96·5
MnO	0·42	1·01	c —	—	c	— 3·5
MgO	0·70	3·18	f 30	30	alk	— —
CaO	—	1·53	n —	—	k	— —
	99·24	99·65	k 0·45	0·69	mg	·02 ·10
			T 1·31	—	Sch	1 1
					System	V. 5. V. 5. 5. 1. 5. 1. 5. 4(5).

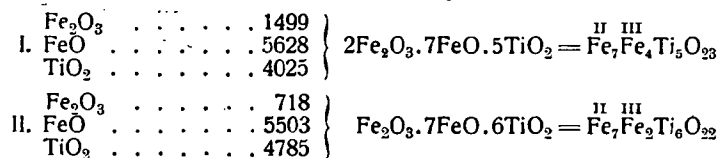
Wenn wir jetzt die Formel aufstellen wollen, lassen wir die wahrscheinlich nur dazugemengten Stoffe weg, dann haben wir beim Titanomagnetit des Gabbro (I.), bzw. beim Titanomagnetit des Peridotits (II) mit folgenden Verbindungen zu tun:



Nach dem Weglassen des MgAl₂O₄, bezv. des MgTiO₃ ist die molekulare Proportion und die Formel folgend:



Darstellend in Oxyden:



Es ist also offenbar, daß zwischen den von verschiedenen Stellen und aus verschiedenen Gesteinen stammenden Titanomagnetiten auch so im großen genommen eine ziemlich große Differenz ist: im Erze des Peridotits ist das Ilmenitmolekül cca zweimal so viel, wie im Erze des Gabbro. Es scheint, daß ins stärker differenzierte Produkt, im den Peridotit auch aus dem Titanoxyd eine größere Menge mit den Basen zusammen gelangte und dieser Titanoxyd hat sich auch im Erz in größerer Menge angehäuft. Andererseits ist auch das interessant, daß im Erze des Peridotits bedeutend weniger Ferrioxyd enthalten ist, als in dem des Gabbro. Im Peridotit vertritt das Titanoxyd also scheinbar das Ferrioxyd. Wenn dies wirklich so ist, unterstützt auch dies jene Auffassung, daß das Titangehalt im Titanomagnetit als Ti₂O₃ zugegen sei.

Zusammenfassung. Der gabbroide Zug des Bükkgebirges kann infolge seiner vielen speziellen Eigenschaften wirklich als ein ganz gut umgrenzbares Gesteinsgebiet aufgefaßt werden, welches sich eben in seinen wichtigsten charakteristischen Eigenschaften grundlegend von den gabbroidalen Gebieten z. B.

sowohl des Persányer Gebirges, als auch des Siebenbürgischen Erzgebirges unterscheidet.

Den besprochenen südlichen Teil von kleiner Ausdehnung dieses Zuges verbindet jeder Charakterzug mit dem Hauptteile des Zuges. Hier muß ich besonders hervorheben, daß wir im ganzen Gebiete, sowohl im engeren Sinne genommenen gabbroidalen Teile, als auch im ultrabasischen, im großen neben gleichförmiger, resp. sehr ähnlicher chemischer Zusammensetzung ständige und immerwährende Änderungen erfahren können. Die Veränderung ist zwischen bestimmten Grenzen ständig und zwar sowohl im optischen Verhalten von Mineralien identischer Name, — was natürlich durch die chemischen Verschiedenheiten kleineren Maßstabes dieser isomorphen Mischungen verursacht wird, — als auch in der Assoziation dieser Mineralien, was die mineralische Zusammensetzung, also die feine, aber beständig fluktuierende Änderung dieser Gesteinsarten hervorbringt.

Diese beständige Veränderung fasse ich als eine gerade Folge der Differenzierung auf. Es scheint ein Widerspruch zu sein, aber es ist Wahrheit, daß diese natürliche, fortwährende Änderung, dieser sozusagen: Zustand ohne Beständigkeit eigentlich die beständigste allgemeine charakteristische Eigenschaft der sämtlichen Eruptivgesteine des Zuges, also des ganzen Gesteinsgebietes ist. Sein ständiges Merkmal ist das Fehlen der Beständigkeit und dieser südliche Teil, wohin sich infolge der Differenzierung hauptsächlich die ultrabasischen Teile konzentrierten, vertritt in dieser Beziehung die ganze eruptive Masse auch sehr gut.

Literatur.

1. J. SZABÓ: Geolog. Beschreibung der Heveser und auß. Szolnoker Komitate. Wiss. Arbeiten d. ung. Ärzte u. Naturforscher. p. 79—81. Budapest 1869. Nur ungarisch.

2. J. SZABÓ: Wehrlit von Szarvaskő, als ein zusammengesetztes Gestein. Földtani Közlöny. Bd. I. p. 18—29. Budapest 1871. Nur ungarisch.

3. J. SZABÓ: Wehrlit von Szarvaskő. Bd. VII. p. 169—181. Budapest 1877. Nur ungarisch.

4. C. v. JOHN: Olivingabbro von Szarvaskő. Verhandl. d. k. k. geol. Reichsanst. 1885. p. 317—318. Wien.

5. C. v. JOHN: Wehrlit (Diallagperidotit) aus der nördl. Umgebung

von Erlau in Ungarn. Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt. Bd. LVII. p. 435. Wien 1907.

6. M. v. PÁLFY: Der Wehrilitstock von Szarvaskő. Földtani Köz-löny, XL. Bd. p. 518—525. Budapest 1910.

7. Z. SCHRETER: Die geol. Verhältnisse der Umgebung von Eger. Jahresbericht d. k. ung. geol. Anstalt f. 1912. p. 147—148. Budapest 1913.

8. S. v. SZENTPÉTERY: Die geol. Verhältnisse d. Paläo-Mesoerup-tivgesteine aus d. Umgebung von Diósgyőr und Szarvaskő. Jahresbericht d. k. ung. geol. Anstalt f. 1917—1919. p. 75—88. Budapest 1923. Nur ungarisch.

9. S. v. SZENTPÉTERY: Allg. Charakteristik d. basischen Erup-tivzuges im Bükkgebirge. Acta Scient. Natural. T. I. p. 113—124. Szeged 1924.

10. v. SZENTPÉTERY-EMSZT: Gabbroidale Differentiationsprodukte in der Gegend von Szarvaskő. Földtani Köz-löny. Bd. LVI. p. 62—63. Buda-pest 1927.

11. v. SZENTPÉTERY-EMSZT: Petrochemische Daten aus der Ge-gend von Szarvaskő. Földtani Köz-löny. Bd. LVIII. p. 216—222. Buda-pest 1929.

12. v. SZENTPÉTERY-EMSZT: Einige Gesteinstypen von Szarvaskő. Földtani Köz-löny. Bd. LX. p. 181—192. Budapest 1931.

13. S. v. SZENTPÉTERY: Magmatischer Werdegang und Petrochemie der Gesteine der Gabbroidmasse vom Bükkgebirge in Ungarn. Chemie der Erde. Bd. VII. p. 35—382. Jena 1932.

14. E. TRÖGER: Der Gehalt an seltenen Elemente d. Eruptivgest. Chemie der Erde. Bd. IX. p. 286—310. Jena 1934.

15. v. SZENTPÉTERY-EMSZT: Einige Differentiate und endogene Kontaktgesteine von Szarvaskő. Földtani Köz-löny. Bd. LXV. p. 305—314. Budapest 1935.

16. W. KUNITZ: Die Rolle des Titans etc. Neues Jahrb. B. Bd. LXX. A. p. 385—466. Stuttgart 1936.

Ausserdem standen die allbekannten Werke von A. OSANN, P. NIGGLI, Fr. BECKE, WASHINGTON u. s. w. mir natürlich zur Verfügung.

Tafelerklärung.

I. Tafel.

1. Stufenweiser Übergang von Gabbroperidotit in Anorthositgabbro, Majorlápá um 146 m. Zka die Hälfte der ursprünglichen Größe.

2. Unregelmäßig vermischte Peridotit- und Gabbroteile. In der Mitte des Bildes befindet sich eine gefaltete titanomagnetitische Schnur. Majorlápá um 198 m. Zka die Hälfte der ursprünglichen Größe.

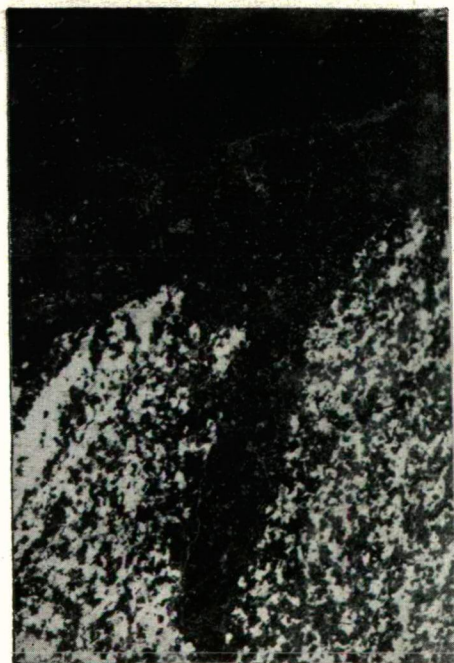
3. In einander gedrungene Schlierteile von Gabbro und Titanomag-netitperidotit. Am oberen Teil des Bildes ist ein unregelmäßiger Titano-magnetitschlier, etwas weiter unten befindet sich eine dünne Titanomag-netitschnur. Majorlápá um 191 m. Zka die Hälfte der ursprünglichen Größe.



1.



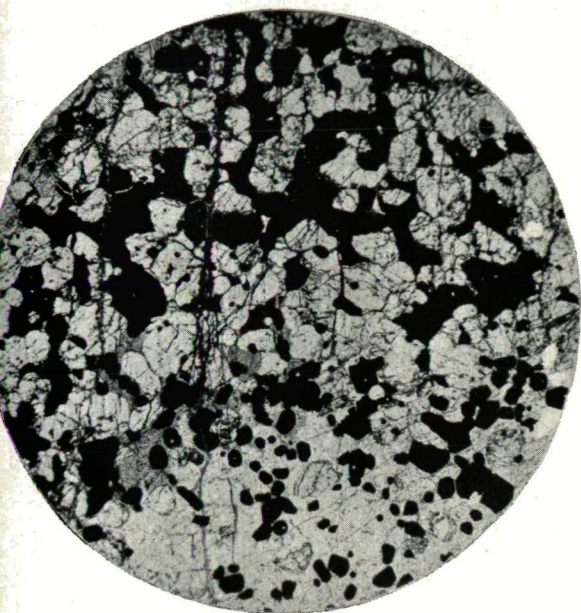
2.



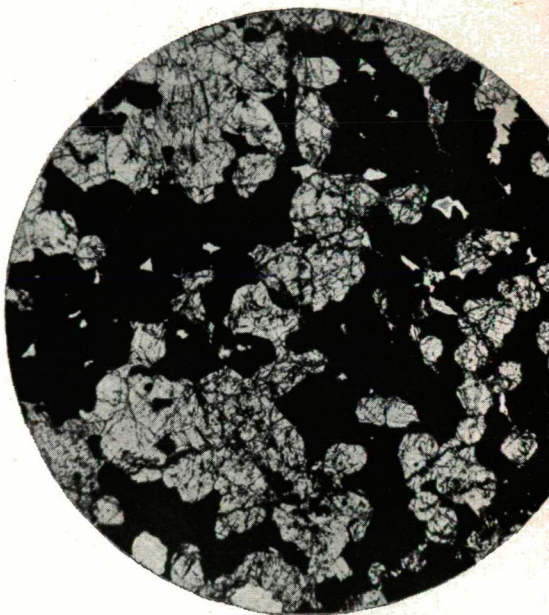
3.



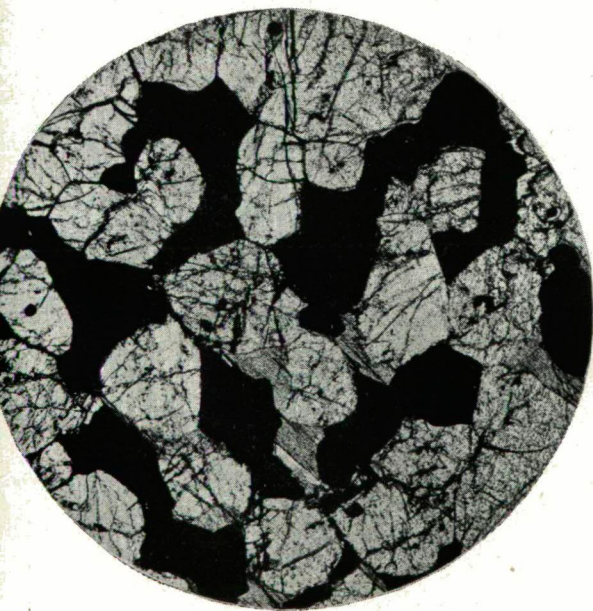
4.



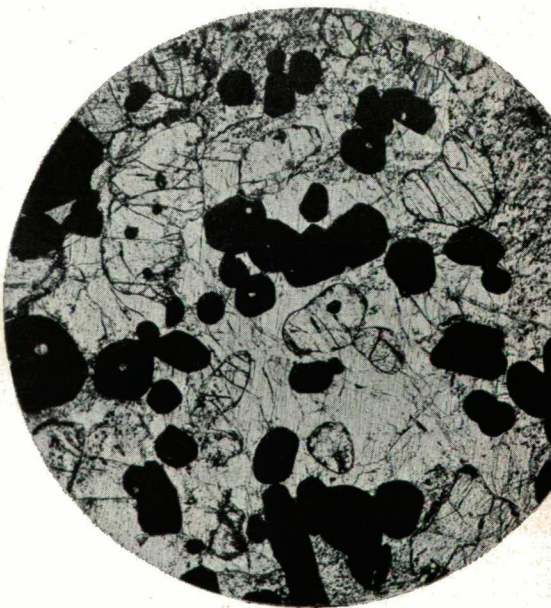
1.



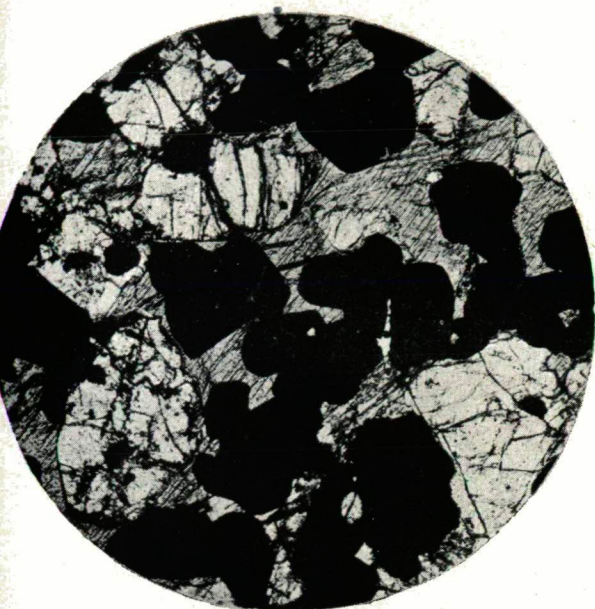
2.



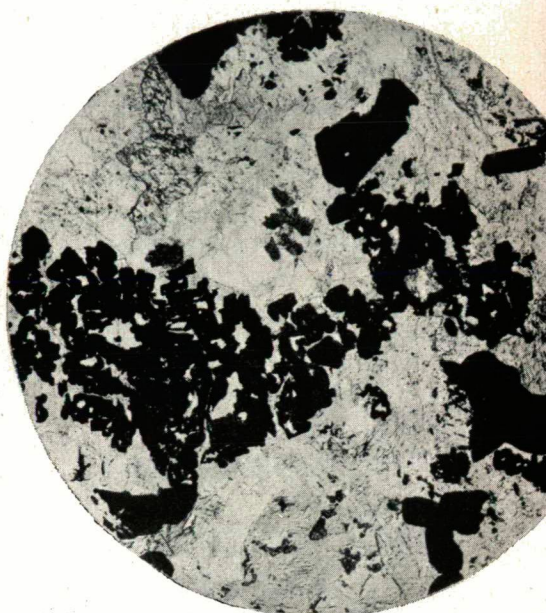
3.



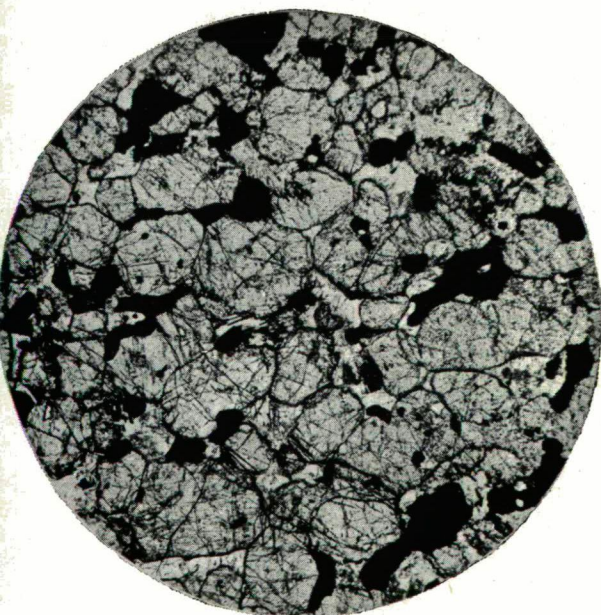
4.



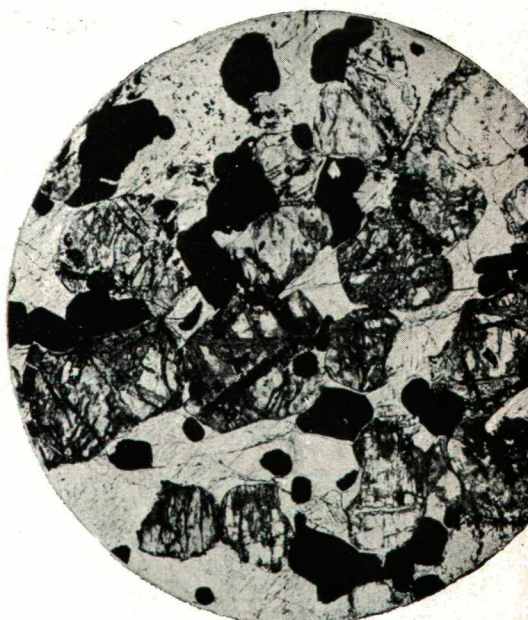
1.



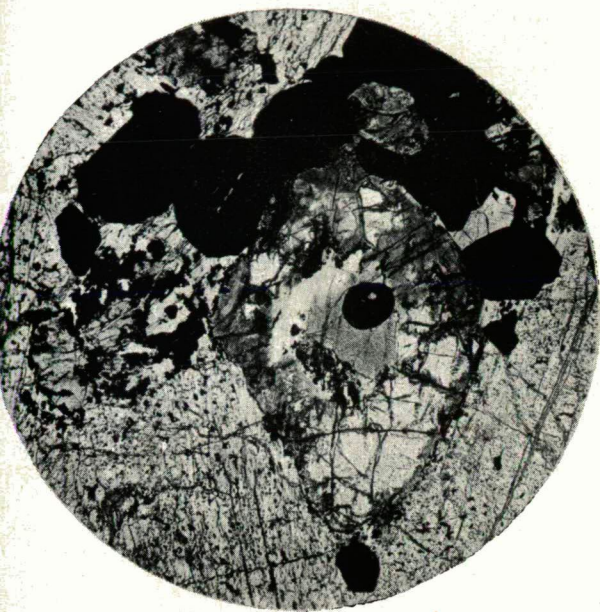
2.



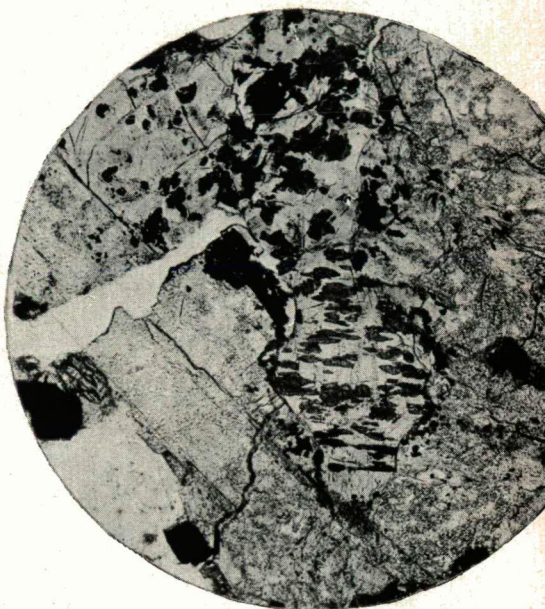
3.



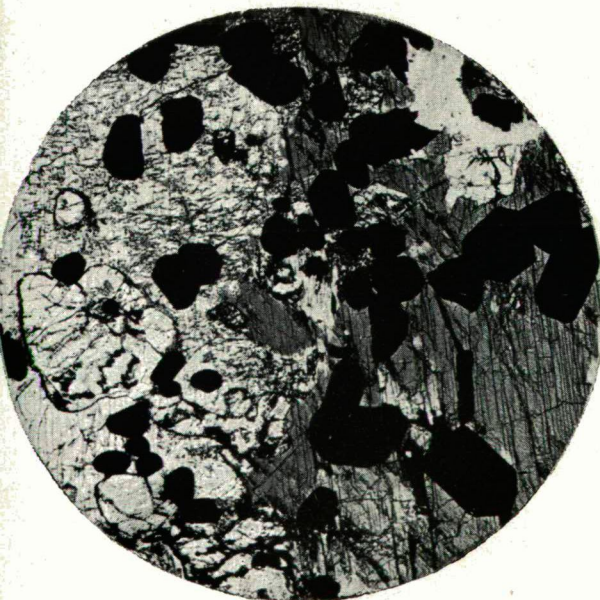
4.



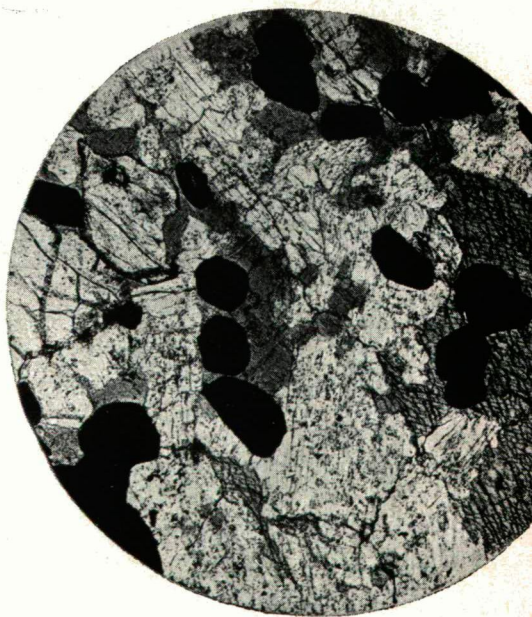
1.



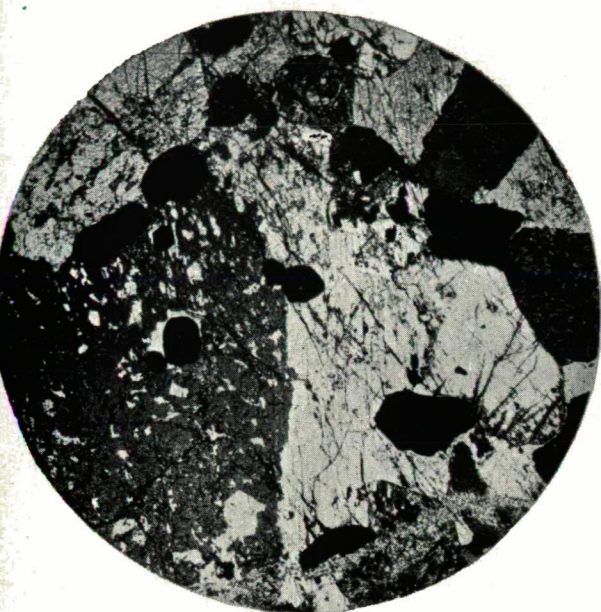
2.



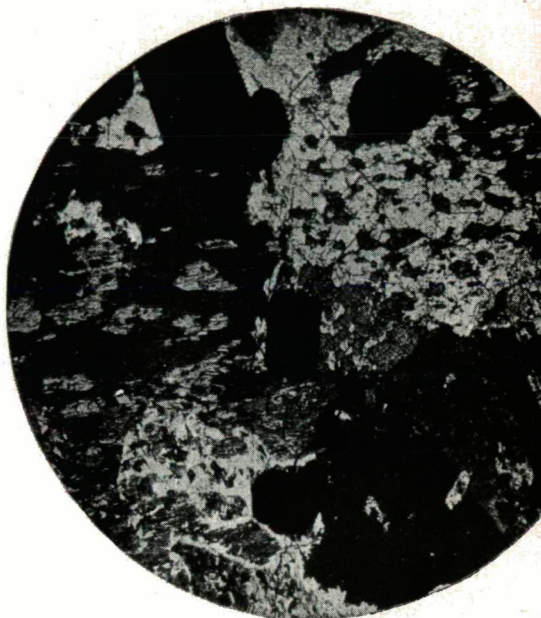
3.



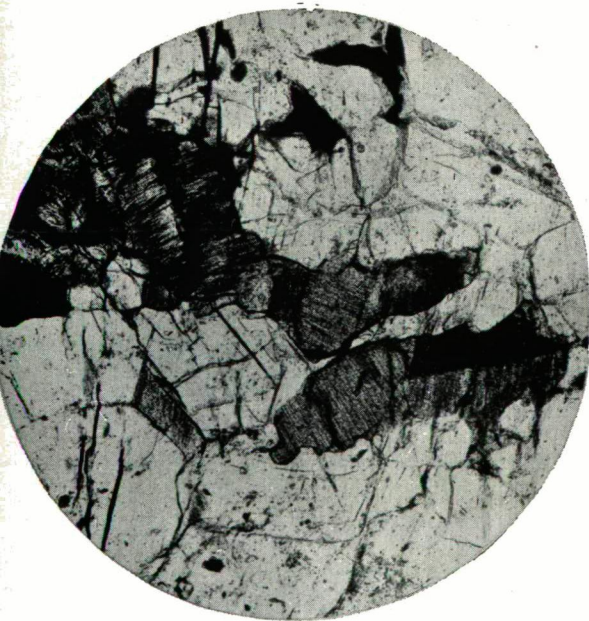
4.



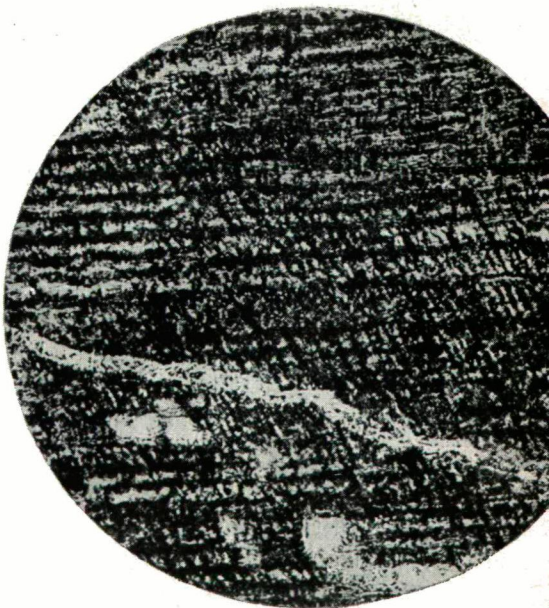
1.



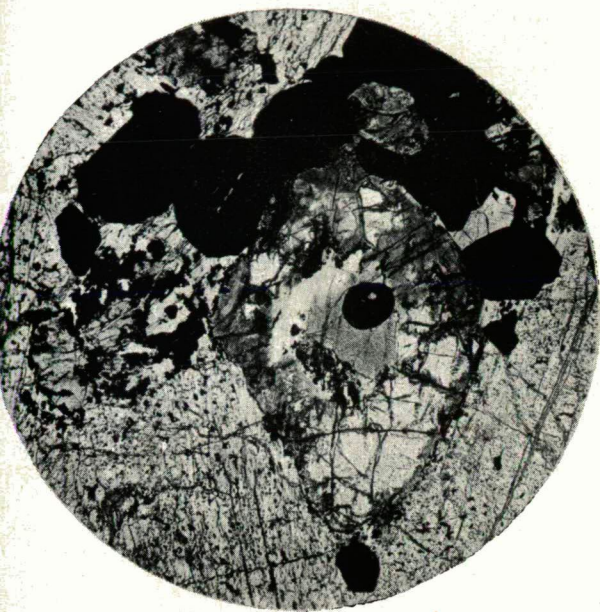
2.



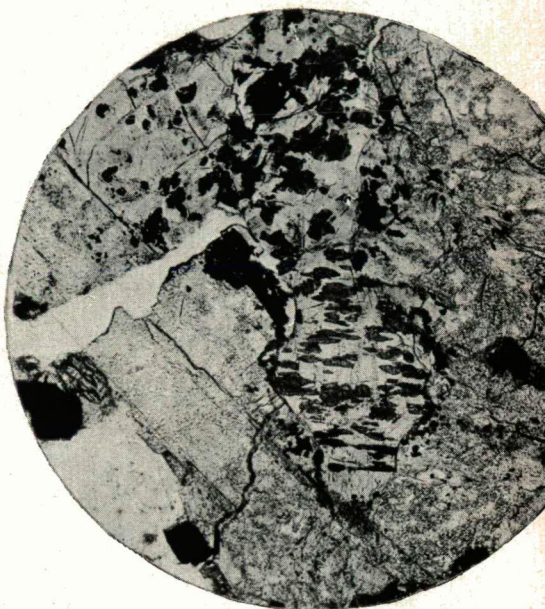
3.



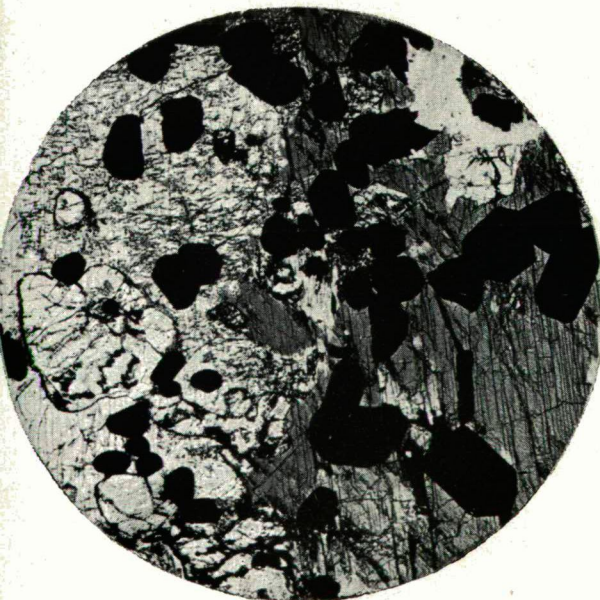
4.



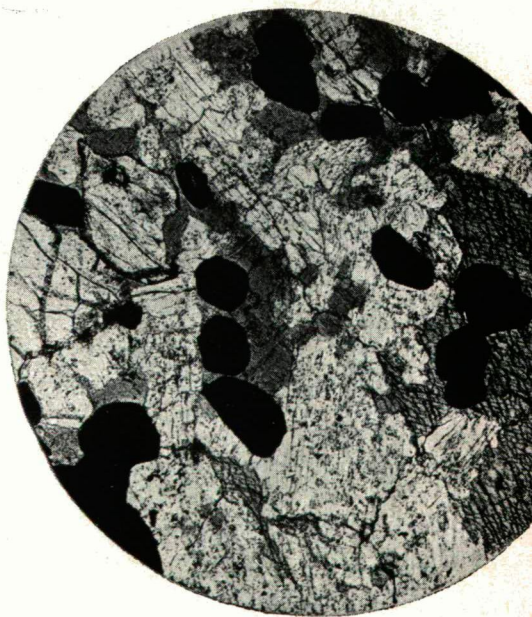
1.



2.



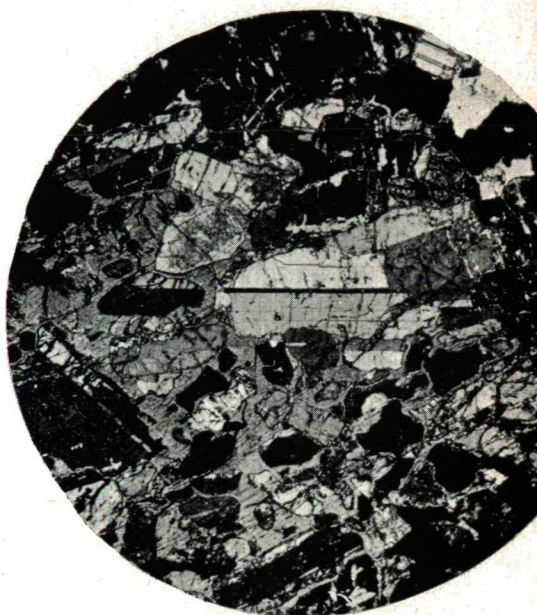
3.



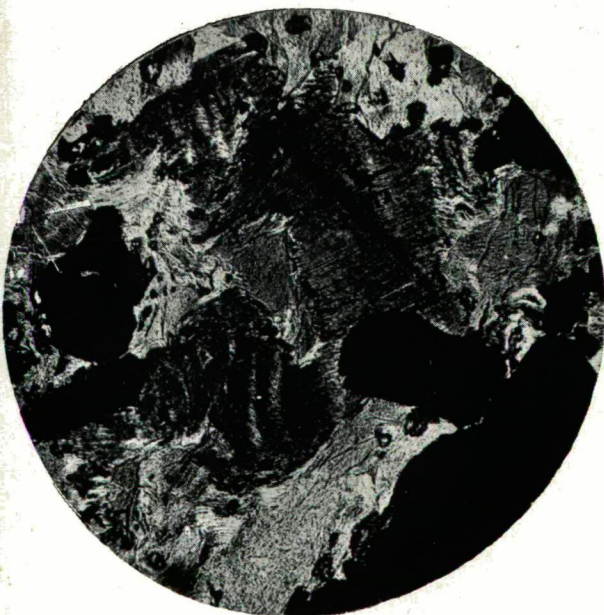
4.



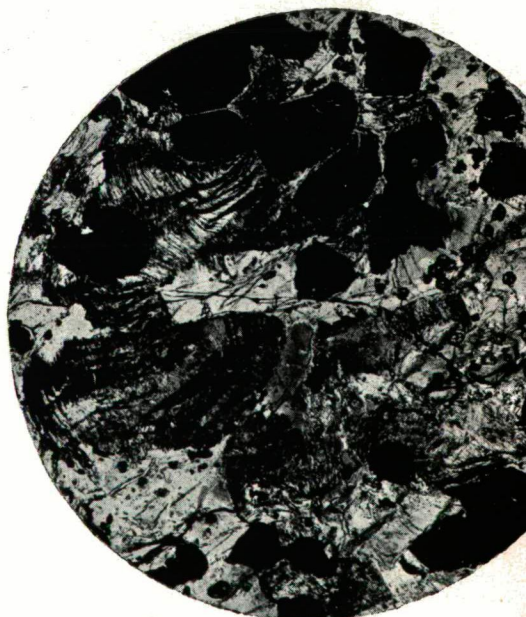
1.



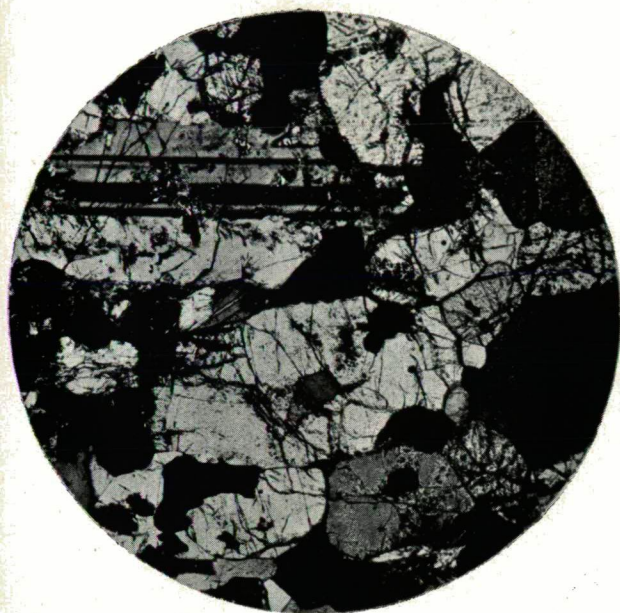
2.



3.



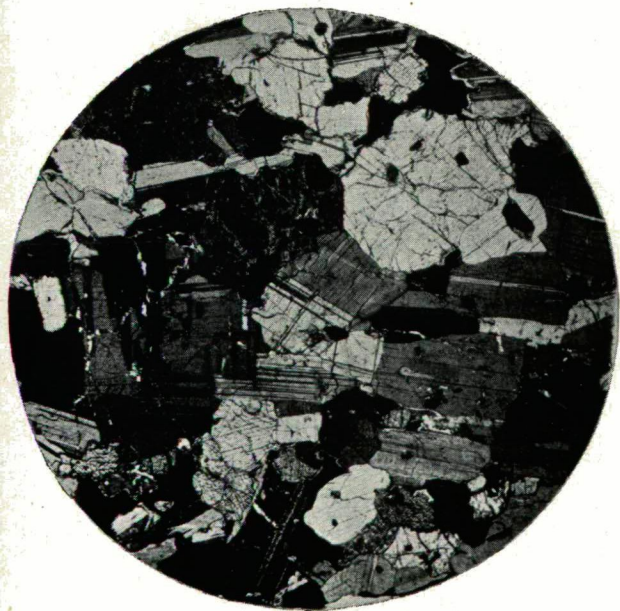
4.



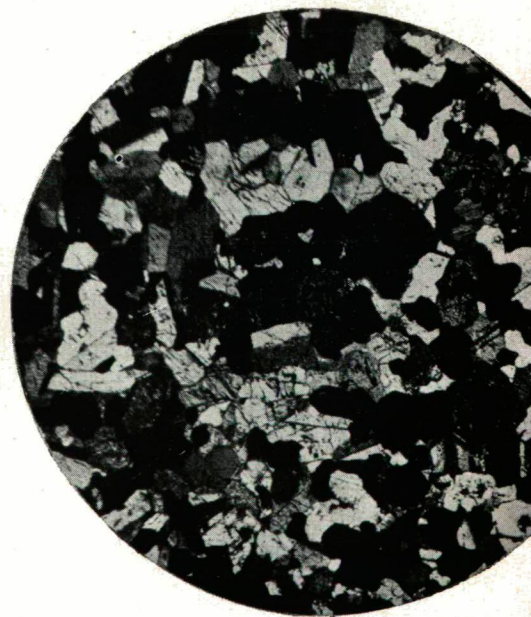
1.



2.



3.



4.

4. Gabbro, Anorthosit- und Titanomagnetitperidotitschlierteile mit einander vermengt. Majorlápa, Gegend des 146 m. Zka die Hälfte der ursprünglichen Größe.

II. Tafel.

1. Diallaghornblendeperidotit, Stollen 22·75 m. Der Titanomagnetit ist an Olivin sehr reichen Teilen xenomorph, im Diallag automorph. 1 Nicol, 8-fache Vergrößerung.

2. Titanomagnetitperidotit mit wenig Diallag und Hornblende, Stollen 16·25 m. Sideronitische Struktur. 1 Nic. 10×.

3. Diallagperidotit mit weniger Hornblende, Stollen 27 m. Raumausfüllender Titanomagnetit. 1 Nic. 24×.

4. Diallagbronzitperidotit, Majorlápa um 197 m. In poikilitischem Diallag Titanomagnetit- und Olivinkristalle. 1. Nic. 24×.

III. Tafel.

1. Titanomagnetithornblendeperidotit, Stollen 13 m. Strukturbild. 1 Nic. 25×.

2. Gabbrodiallagit, Majorlápa um 228 m. Schwammiges Pyritaggregat in Gesellschaft frischen Titanomagnetits. 1 Nic. 24×.

3. Sich dem Dunit nähernder Peridotit, Stollen 17·25 m. Strukturbild. 1 Nic. 12×.

4. Hornblendediallagperidotit, Stollen 24·75 m. Serpentinisierende Olivinkristalle. 1 Nic. 24×.

IV. Tafel.

1. Diallaghornblendeperidotit, ein an Olivin armer Teil. Stollen, nördlicher Nebenschlag 4·5 m. In dem an seinen Rändern rot werdenden Olivinkristall zersetzende Hornblende. 1 Nic. 35×.

2. Saussuritischer Olivinabbro, Stollen 13·5 m. Titanitausscheidung in serpentinisierten Olivinkristallen. 1 Nic. 35×.

3. Olivinhaltiger Teil aus Hornblendediallagit, Majorlápa um 227 m. Das am Bilde sichtbare größere Olivinkristall ist zu Serpentin geworden. 1 Nic. 24×.

4. Hornblendebronzitdiallagit mit minimalen Olivin, Majorlápa um 226 m. Strukturbild. 1 Nic. 20×.

V. Tafel.

1. Hornblendediallagit mit spärlichem Olivin, Stollen, nördlicher Nebenschlag 3·75 m. Verwebung von Diallag und brauner Hornblende + Nic. 24×.

2. Hornblendebronzitdiallagit, Stollen, nördlicher Nebenschlag. 4·25 m. Verwebung von Diallag und brauner Hornblende. + Nic. 35×.

3. Diallagabbro, Vorraum des Stollens. Zersetzende Diallag-Zwillingkristalle. 1 Nic. 48×.

4. Diallagabbro, unterer Teil des Zsindelormer Waldteiles von ne-

ben dem unteren Schuristollen. Lamellige Verwebung von Diallag und Bronzit. + Nic. 167X.

VI. Tafel.

1. Diallaghypersthengabbro, Majorlápá um 175 m. Strukturbild + Nic. 28X.

2. Hornblendediallaggabbro, Majorlápá um 230 m. Poikilitische tiefbraune Hornblende. + Nic. 16X.

3. Basischer Biotithornblendeaugitgabbro, Majorlápá um 248 m. Stark runzelige Biotitlamellen und Aktinolithfasern. 1. Nic. 36X.

4. Dasselbe, Majorlápá um 249 m. In chloritischem Gestein gefältete Biotitlamellen. 1 Nic. 60X.

VII. Tafel.

1. Gabbropyroxenit, Majorlápá um 186. Strukturbild. + Nic. 36X.

2. Olivengabbro, Stollen 12 m. Mit Iddingsit umspinnene Plagioklaskristalle. 1 Nic. 28X.

3. Diallagaugitgabbro, Majorlápá um 178 m. Strukturbild. + Nic. 28X.

4. An Titanomagnetit reicher Beerbachit, Majorlápá um 187 m. Strukturbild. + Nic. 35X.

Einen Teil der Untersuchungen habe ich mit den Apparaten und Instrumenten der „ROCKEFELLER FOUNDATION“ durchgeführt.

Szeged (Ungarn), Mai 1937.

Institut für allgemeine und anorganische Chemie der K. Ung. Franz-Josef
Universität in Szeged.

Direktor: Prof. Dr. Á. v. Kiss.

Zur Analyse der Extinktionskurven von Lösungen.

Von Á. v. Kiss.

1. Einleitung.

In zwei früheren Arbeiten (1) wurden die Fehlerquellen der photographischen Spektralphotometrie in Allgemeinen diskutiert, weiterhin die in dem hiesigen Institute zur Aufnahme der Absorptionsspektren von gelösten Stoffen benützte Zusammenstellung besprochen. Dieser Teil der Arbeit bedarf einstweilen keine Ergänzung.

Bei Lösungen mit komplexbildenden Ionen, noch eher bei Mischlösungen können die Absorptionsspektren der einzelnen Komponenten der Lösung erst nach der Analyse der gemessenen Extinktionskurven erhalten werden.

Da zur Aufklärung der Konstitution von Elektrolytlösungen in den hiesigen Institute ausgedehntere Untersuchungen in Gange sind, so werden die Methoden der Kurvenanalyse ständig benützt. So haben ich es für nötig gehalten die Grundlinien dieses Verfahrens kurz zu besprechen.

2. Allgemeine Anmerkungen.

Der molare Extinktionskoeffizient ϵ eines Elektrolyten bei einer Wellenlänge ist definiert durch das Beer-Lambertische Gesetz:

$$E = (\log J_0/J)/d = \epsilon c \quad \text{bzw.} \quad \epsilon = (\log J_0/J)/cd. \quad . \quad . \quad . \quad 1.$$

Hier bedeuten J_0 bzw. J die Intensitäten des ungeschwächten bzw. geschwächten Lichtes, c die Konzentration des Elektrolyten in Grammoll pro Liter Einheiten, d die Schichtdicke der Lösung in cm. E ist die auf 1 cm Schichtdicke bezogene Extinktion der Lösung.

gen und den damit verbundenen Schwingungen entsprechenden Banden werden auf die Wirkung der Nachbarmoleküle noch folgender Weise verändert.

Für ein absorbierendes Molekül, bzw. Ion und ein Nachbarmolekül, bzw. Ion kann man Potentialkurven konstruieren. Die Anzahl der Moleküle, die das gleiche Potential haben, hängt nach einer Verteilungsfunktion von der Temperatur ab. Die Potentialkurven, die die Grösse der Quantenenergie der Elektronensprünge regeln, werden von den Nachbarmolekülen, bzw. von Ionen in dem angeregten, bzw. in dem Grundzustand verschiedener Weise geändert. Dadurch werden die einzelnen Banden derweise verbreitert und verwischt, dass ein aus wenigen und breiten Banden bestehendes, kaum strukturiertes Spektrum entsteht. So sind selbst die Bezugsspektren komplizierter Weise abgeänderten Gasspektren aufzufassen.

In der Lichtabsorption können verschiedene Elektronen des absorbierenden Stoffes beteiligt sein. Bei komplizierteren Verbindungen kann man oft nicht angeben, welche Elektronenübergänge gewissen Banden entsprechen. Das Verhalten der Absorptionsbanden gegenüber den Lösungsmiteleinflüssen kann, wie gezeigt wird, in gewisser Hinsicht auf diese Frage einen Aufschluss geben.

Die möglichen Elektronensprünge bestehen oft in der Lösung der unpolaren bzw. der koordinativen Bindung, allgemein in der Abdissoziation von gewissen Bestandteilen des komplexen Ions, bzw. Moleküls. Da in solchen Fällen in dem oberen Energiezustand keine Quantelung existiert, sondern der Übergang mit jeder Energie möglich ist, so entsteht ein strukturloses, kontinuierliches Absorptionsband. Die Dissoziation in Molekülrumpf und Elektron, das Entstehen des Elektronenaffinitätsspektrums gehört zu dieser Gruppe (5).

Scharfe Banden des Lösungsmittelspektrums weisen darauf hin, dass die beiden Bahnen des, die Lichtabsorption verursachenden Elektronensprungs so geschützt im Innern der Elektronenhülle des komplexen Ions, bzw. Moleküls liegen, dass die Beeinflussung derselben durch die Nachbarmoleküle, bzw. Ionen sehr klein ist. Dies hat Scheibe (6) bei den seltenen Erden und wir bei CoCl_2 in konzentrierter Salzsäure beobachtet (7).

Breitere Banden mit mehreren Maxima oder mit Ausbuchtungen und Wendepunkten entstehen häufig durch Überlagerung der Banden von verschiedenen Elektronensprüngen. Der Nachweis dieser Überlagerung gelingt manchmal derweise, dass die Teilbanden gegenüber den Lösungsmiteleinflüssen ein verschiedenes Verhalten aufweisen (6, 8).

4. Die kontinuierlichen und diskontinuierlichen Änderungen des Lösungsspektrums.

Die Bezugsspektren der Elektrolyten, bzw. der Ionen erleiden in ihren konzentrierteren Lösungen, allgemein in verschiedenen Lösungsmitteln kontinuierlichen und diskontinuierlichen Änderungen. Die kontinuierlichen Änderungen bestehen in der Verschiebung, bzw. Deformation der Banden des Bezugsspektrums. Die diskontinuierlichen Änderungen bedeuten das Auftreten von neuen, aus dem Bezugsspektrum fehlenden Banden (9).

Als Ursachen der kontinuierlichen Änderungen gelten eine Art Stark-Effekt, die Polarisierung und die Deformation der Ionen, weiterhin die Änderung des Grades der physikalischen Hydratation, bzw. Solvatation.

In stark verdünnten Lösungen sind die Ionen von den Lösungsmittelmolekülen vollständig umgeben, d. h. sie sind vollständig hydratisiert, bzw. solvatisiert. Die Bezugsspektren charakterisieren also diesen Zustand der Ionen. Ausserdem werden die Ionen noch von einer Hülle der entgegengesetzt geladenen Ionen umgeben. Die Wirkungen dieser Ionenhülle äussern sich erst bei grösseren Konzentrationen.

Im elektrischen Felde der Fremdionen, werden die Absorptionsbanden des absorbierenden Ions durch eine Art Stark-Effekt verbreitert. Die Lage der Maxima bleibt dabei allgemein unverändert (8a).

Durch die Ionenhülle wird die Solvat-, bzw. Hydrathülle zusammengepresst. Weiterhin wirkt die Ionenhülle an das Zentralion polarisierend und deformierend. Dadurch werden die Banden des Bezugsspektrums verbreitert und verschoben (10). Die Gesamtheit dieser Wirkungen reicht aber nicht aus zur Erklärung der beobachteten Effekte. Nach Kortüm (2) spielt

die Änderung des Grades der Hydratation, bzw. der Solvata-tion eine wichtige Rolle.

Ein wichtiges Kriterium der Gesamtheit dieser Wirkungen ist, dass die Banden des Bezugsspektrums ohne bedeutendere Höhenänderung nach langen, bzw. nach kurzen Wellen verschoben werden.

Die diskontinuierlichen Änderungen werden von solchen Konstitutionsänderungen des Chromophors verursacht, bei welchen die Zusammensetzung der Koordinationszohne geändert wird. (12). Als solche können wieder die Dehydratation, bzw. die Desolvatation, weiterhin die Komplexbildung gelten.

In konzentrierten Lösungen können im Verbande mit der Dehydratation, bzw. Desolvatation Ionenassoziationen im Sinne von Bjerrum (13) entstehen. Die assoziierenden Ionen sind aber noch in dem Masse voneinander unabhängig, dass sie ihre eigene Elektronenkonfigurationen beibehalten. Die Elektronenbahnen der absorbierenden Ionen werden aber deformiert und dadurch auch die charakteristischen Banden der assoziierenden Ionen verbreitert, eventuell verschoben. (3c, 5a, 14, 15). Diese Änderungen können also noch in die Gruppe der kontinuierlichen Änderungen eingereiht werden.

Bei fortschreitender Ionenassoziation können Komplexe auch durch unpolare Bindung gebildet werden. In diesem Falle erleiden die Elektronenkonfigurationen der sich vereinigenden Ionen Änderungen. Demzufolge treten solche neue Banden auf, welche die assoziierenden Ionen vor der Vereinigung nicht gehabt haben. Zwischen diesen Grenzfällen hat man sich eine kontinuierliche Reihe von Übergängen vorzustellen (13b, 16).

Werden in der Koordinationszohne eines Ions die Lösungsmittelmoleküle nacheinander mit anderen Molekülen, oder mit verschiedenen Ionen ersetzt, so erhält man auch neue Banden.

In konzentrierten Lösungen werden die Ionen teilweise desolvatisiert, bzw. dehydratisiert. Solange die koordinativ gebundenen Lösungsmittelmoleküle unangetastet bleiben, verursachen die Desolvatation, bzw. Dehydratation nur Bandenverschiebungen, bzw. Bandenverbreiterungen, die aber unter Umständen sehr beträchtlich sein können. Sind die genannten Vorgänge so weit fortgeschritten, dass dadurch auch die Anzahl der koordinativ gebundenen Lösungsmittelmoleküle (die

chemische Hydratation, bzw. Solvatation) geändert werden, so entstehen neue Banden. So spielen die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Ion bei den kontinuierlichen und auch bei den diskontinuierlichen Änderungen der Absorptionsspektren von Elektrolyten eine wichtige Rolle.

Die kontinuierlichen, bzw. diskontinuierlichen Änderungen werden davon abhängen, welcher Weise die betreffenden Banden des Spektrums entstanden sind. Die Elektronenaffinitätsspektren werden nur die kontinuierlichen Änderungen aufweisen. Die Dissoziationsbanden und Lockerungsbanden weisen beide Effekte auf. Die diskontinuierlichen Änderungen derweise, dass durch die Konstitutionsänderung neue Dissoziations-, bzw. Lockerungsvorgänge möglich sind. Derweise können, wie erwähnt wurde, die in der Lichtabsorption beteiligten Elektronen festgestellt werden.

Da allgemein bei allen Ionen alle beiden Effekte gleichzeitig vorkommen können, stösst man oft an sehr verwickelte Verhältnisse, (17) Es wäre eine Aufgabe der Analyse der Extinktionskurven diese Wirkungen nebeneinander nachzuweisen, bzw. auseinander zu holen. Dies ist aber beim jetzigen Stande unseres Wissens eine kaum lösbare Aufgabe.

Atomionen bei welchen die äusserste Elektronenschale keine Edelgasschale bildet, wirken auf die Nachbarionen, bzw. Moleküle stärker deformierend, als solche, mit einer Edelgasschale. Bei den erstgenannten werden die kontinuierlichen Änderungen stärker hervortreten. Von den zusammengesetzten Ionen werden wieder die asymmetrischen stärker beeinflusst, als die symmetrisch gebauten. Gerade diese Typen der Ionen neigen aber wegen der Deformierbarkeit zur Komplexbildung (16). So gehen alle beiden Effekte Hand in Hand.

5. Die Extinktionskurven von Mischlösungen.

In konzentrierten Lösungen von nicht idealen starken Elektrolyten können verschieden zusammengesetzte Ionenassoziationen, komplexe Ionen oder Moleküle vorhanden sein. Da wir von der Anzahl und Konzentration der in der Lösung vorkommenden Ionen-, bzw. Molekelarten nicht orientiert sind, benützen wir beim Zeichnen der Extinktionskurven die nach

des Perchlorates, im Falle 2 des Metallsalzes. Wenn das komplexbildende Kation bis 200 $m\mu$ keine merkbare Extinktion aufweist, so bedeutet c in beiden Fällen die Konzentration des Komplexbildenden Anions. Aus dem Konzentrationsgange der ϵ -Kurven kann Folgendes herausgelesen werden.

Entsteht im Falle 1, bzw. 2 ein einheitliches Monokomplex, bzw. ein koordinativ gesättigtes Komplex, so konvergieren die nach der Formel 1 erwähnter Weise berechneten ϵ -Kurven der Mischlösung mit der Zunahme der Perchlorat, bzw. mit der Neutralsalz-, oder Säurekonzentration zu einer Grenzlage (3c, 18).

Wird durch die Konzentrationsänderung das Gleichgewicht nur zwischen zwei Verbindungen verschoben, und haben die zwei Stoffe an gewissen Stellen des Spektrums gleiche Extinktionen, so weisen die in verschieden konzentrierten Lösungen gewonnenen ϵ -Kurven an diesen Stellen des Spektrums konstante Schnittpunkte auf (19). In konzentrierten Lösungen von starken Elektrolyten trifft dies aber nur insofern zu, als die Absorptionsspektren der zwei Verbindungen durch den Stark Effekt, bzw. durch die Ionendeformation in den verschieden konzentrierten Lösungen an den Stellen von gleicher Extinktion merklich nicht geändert werden (20).

In diesen Fällen kann man die ϵ_x -Kurve des Komplexes nach der Kurvenanalyse ermitteln.

Ändert sich das Absorptionsspektrum der Mischlösung ständig mit der Konzentration der erwähnten Stoffe, so ist die Umwandlung bei den grössten erreichbaren Konzentrationen des im Überschusse benützten Komponenten noch nicht vollständig, oder die gebildeten Komplexe vereinigen sich zu mehrkernigen Komplexen. (18b). In diesem Falle verspricht die Kurvenanalyse nicht viel.

6. Die Zuordnung der Banden an gewissen Komplexen.

Die neuen, in den Bezugsspektren der Lösungskomponenten nicht vorhandenen Banden, weisen an das Vorhandensein von neuen Ionen-, bzw. Molekelarten in der Lösung hin. Die Konstitution derselben wird aber allgemein offen gelassen. Sie muss erst mit anderen physikalisch-chemischen Methoden auf-

der Assoziation, bzw. Komplexbildung berechnen. Mit den x -Werten können wieder die K_c -Werte der stöchiometrischen Gleichungen (2) und (3) berechnet werden. Die erhaltenen K_c -Werte werden aber einen Konzentrationsgang aufweisen, da das Konzentrations-Massenwirkungsgesetz bei Lösungen von starken Elektrolyten nicht gültig ist.

Sind die ϵ_x -Kurven im Falle 1, bzw. 2 schon bekannt, so kann man versuchen den Assoziationsgrad, bzw. den Grad der Komplexbildung auch in reinen konzentrierten Lösungen des betreffenden Metallsalzes zu berechnen. Die Vorbedingung dieser Arbeit ist, dass man es mit dem gleichen Komplex zu tun habe, als im Falle 1, bzw. 2. Da die Gleichungen nach den Formeln 11 und 12 leicht zu haben sind, sehe ich von deren Wiedergabe ab.

Geht die Komplexbildung in mehreren Stufen vor sich, so stösst man an verwickeltere Verhältnisse. Der Kürze wegen sehe ich von deren Besprechung ab.

Im Besitze des Absorptionsspektrums eines Elektrolyten kann die Gleichung

$$E = \varepsilon(c-x) + x\varepsilon_x \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 17.$$

zur Ermittlung des Absorptionsspektrums seiner unbekannten Verunreinigung benützt werden. Zu diesem Zwecke zeichnet man die E- und ε -Kurven. Wenn $c < 1$, so läuft die E-Kurve an solchen Stellen des Spektrums, wo die Extinktion der Verunreinigung zu vernachlässigen ist, tiefer, als die ε -Kurve. Angenommen, dass an der tiefsten Stelle der E-Kurve die Verunreinigung keine merkbare Absorption aufweist, besteht die Beziehung:

$$E = \varepsilon(c-x) \quad \text{bzw.} \quad x = (\varepsilon c - E)/E \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 18.$$

Im Besitze von x können die ε_x -Werte nach der Formel 17 berechnet und mit diesen Werten kann die Absorptionskurve der Verunreinigung gezeichnet werden.

Ist $c > 1$, so ist angemessen erst nach der Formel

$$E = \varepsilon' c \quad . \quad . \quad . \quad , \quad 19.$$

ε' zu berechnen. Da $c > c-x$ ist, so läuft die ε' -Kurve tiefer, als die ε -Kurve. Für die tiefste Stelle der ε' -Kurve besteht wieder die Gleichung 18.

8. Die Genauigkeit und die Fehlerquellen der Kurvenanalyse

Die Fehlergrenze für die photographisch ermittelten Extinktionskoeffizienten beträgt allgemein 1—4 % für einen Messpunkt. Bei den mit dem König-Martens-schen Spektralphotometer gemessenen Werten ist sie im Grün 1—5 %, im Rot und Violett 4—10 %. Für die Bestimmung der Lage der Maxima beträgt der Fehler allgemein 0,5 m μ . Die Grenze der Messgenauigkeit auf der Platte dürfte im Allgemeinen 1/1000 mm sein. Bei einer Dispersion des Spektrographen von x A pro mm, ist die Grenze der Messgenauigkeit höchstens $x/1000$ A.

Es ist schwer über die Genauigkeit der mit Kurvenanalyse erhaltenen Daten Bestimmtes zu sagen. Sie gibt zuverlässige Daten nur in denjenigen Gebieten, des Spektrums, wo ϵ_x von ϵ_1 und ϵ_2 genug verschieden sind. Die Genauigkeit der an solchen Stellen durch die Kurvenanalyse erhaltenen ϵ_x -Werte wird allgemein zwischen 5—15 % schwanken.

Im Sinne des im Kapitel 4 Gesagten ist es evident, dass die nach der Kurvenanalyse erhaltenen ϵ_x -Werte nur insofern richtig sind, als die in verdünnten Lösungen erhaltenen Bezugsspektren in konzentrierten Lösungen durch die kontinuierlichen Änderungen merklich nicht beeinflusst werden. Dies trifft aber allgemein nicht zu (2, 11, 20, 22). Im Gegenteil werden die einzelnen Banden eines Bezugsspektrums durch die kontinuierlichen Änderungen, wenn auch die Konstitution des absorbierenden Stoffes unverändert bleibt, ganz spezifisch geändert. Da die kontinuierlichen und diskontinuierlichen Änderungen einstweilen voneinander nicht zu trennen sind, wird alles an die Rechnung der diskontinuierlichen Änderungen getragen. Den dadurch begangenen Fehler können wir keiner Weise abschätzen. Ohne irgendwelche Begründung wird allgemein angenommen, dass er vernachlässigt werden kann.

9. Zur Aufsuchung von Bandenserien.

Die Zerlegung von breiten Banden der Lösungsspektren an solchen einzelnen Banden, die an gewissen Gesetzmässigkeiten unterordnet sind, ist wiederholt versucht worden (23). Da solche Banden verschiedener Weise zerlegt werden können,

21 symmetrische Banden erhält. Demgegenüber zeigen die Banden am meisten einen steileren Abfall nach Rot und einen allmählicheren Abfall nach Violett. Dies steht im Zusammenhange mit dem Verlaufe der Potentialkurven des angeregten, bzw. des Grundzustandes.

Findet man in einem Absorptionsspektrum zwischen gewissen Bandenpaaren innerhalb der Messgenauigkeit konstante Schwingungszahldifferenzen, so bieten diese den Ausgangspunkt für eine Einordnung der Banden. Gesetzmässigkeiten sind aber nur bei freistehenden Banden zu beobachten. Bei verschmolzenen Banden wird aus folgenden Gründen Vorsicht angeraten.

Solange zwei Banden zueinander näher liegen, als ihre Halbwertsbreite, verschmelzen sie sich zu einer Bande. Die Zusammengesetztheit der Bande verrät sich erst bei grösserer Distanz. Weiterhin nähern sich wegen der geometrischen Addition die Köpfe nahe beieinander liegenden Banden. Auf diesen Umstand muss man bei der Bestimmung der Lage von breiten Banden achten.

Die Vorbedingung der Erfassung von Gesetzmässigkeiten ist die genaue Messung. Da die Gesetzmässigkeiten sich in Schwingungszahlen zeigen, so kommt es dabei an die Schwingungszahlgengenauigkeit an. Bei gleicher Wellenlängengenauigkeit hat man im Ultraviolett in Schwingungszahlen die 20—50fachen Abweichungen als im Rot. So muss im Ultraviolett die Messgenauigkeit weiter getrieben werden.

Wenn die Form der Absorptionsbande bei verschiedener Zusammensetzung der Mischlösung konstant bleibt, so ist das betreffende Bandenmaximum ein Mass der Konzentration der absorbierenden Ionen, bzw. Komplexe. Im Falle der Gestaltsänderung der Banden kann der Flächeninhalt derselben, im Sinne der klassischen Elektrodynamik (24), als ein Mass der Resonatoren angesehen werden. Bei scharfen Banden ist die Fläche angenähert (25)

$$F = \varepsilon_{\max} \lambda_{\max} h \dots \dots \dots 23.$$

Hier bedeutet h die Halbwertsbreite in Schwingungszahlen.

Die Bestimmung der Fläche kann einfach derweise erfolgen, dass die ε -Werte gegen den Schwingungszahlen an ein

gleichmässig dickes Papir aufgetragen werden und das ausgeschnittene Kurvenstück gewogen wird.

Wenn die Fläche der Banden von der Übergangswahrscheinlichkeit nicht abhängig wäre, so hätte man in dem Flächeninhalt ein leicht bestimmbares Mass der Anzahl der absorbierenden Ionen, bzw. Komplexe, in Mischlösungen. So ist aber beim Verwerten der diesbetreffenden Daten grosse Vorsicht angeraten.

Bei den nicht komplexbildenden Ionen, wenn die Anzahl derselben konstant gehalten wird, kann die Änderung des Flächeninhaltes mit der Konzentration der zu der Lösung zugesetzten Fremdionen als ein Mass der Änderung der Übergangswahrscheinlichkeit angesehen werden. So spielt der Flächeninhalt der Absorptionsbanden in der Analyse der Extinktionskurven eine wichtige Rolle.

Literatur.

1. Á. v. Kiss und M. Gerendás, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Seged. 4 (1934—35) 275. 5 (1936—37) 153.
2. G. Kortüm, Z. phys. Chem. (B) 30 (1935) 317.
3. a) K. Fajans, Naturw. 11 (1923) 165. Z. Kristall. 66 (1923) 321. b) H. Fromherz und W. Menschik, Z. phys. Chem. (B) 3 (1929) 1. c) H. Fromherz und Kun Hau Lih, Z. phys. Chem. (A) 153 (1931) 321.
4. H. Ley, Z. anorg. allg. Chem. 173 (1928) 287. Z. phys. Chem. (B) 6 (1928) 240.
5. a) G. Scheibe, Z. Elektrochem. 34 (1928) 497. Z. phys. Chem. (B) 5 (1929) 355. b) J. Frank und G. Scheibe, Z. phys. Chem. Haber Band (1928) 22.
6. G. Scheibe, Ber. deutsch. Chem. Ges. 58 (1925) 598.
7. Á. v. Kiss und M. Gerendás, Z. phys. Chem. Im Druck.
8. a) R. Samuel, Z. phys. Chem. (B) 22 (1933) 43. b) R. Samuel, Z. Physik. 70 (1931) 43.
9. Á. v. Kiss, Magy. Chem. Foly. 42 (1936) 185.
10. a) G. Scheibe, und E. Lederle, Z. physik. Chem. (B) 6 (1929) 247. b) E. Lederle, Z. phys. Chem. (B) 10 (1930) 121.
11. G. Kortüm, Z. phys. Chem. (B) 31 (1935) 137. 33 (1936) 1. 243. 34 (1936) 255.
12. Á. v. Kiss, Z. anorg. allg. Chem. 226 (1926) 141.
13. N. Bjerum, Kong. Dansk. Vidensk. Medd. Math. Phys. Kl. 7 (1926) 3. Ergebn. exakt. Naturw., J. Springer, Berlin. 5 (1926) 125.
14. G. Scheibe, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 59 (1926) 1321.

15. a) *H. Fromherz* und *W. Menschik*, *Z. phys. Chem. (B)* 7 (1930) 439. b) *H. Diamond* und *H. Fromherz*, *Z. phys. Chem. (B)* 10 (1930) 289.
16. *K. Fajans*, *Z. Elektrochem.* 34 (1928) 502.
17. *H. v. Halban*, *Z. Elektrochem.* 34 (1928) 489.
18. a) *H. Fromherz*, und *Kun Hau Lih*, *Z. phys. Chem. (A)* 167 (1933) 103. b) *E. Doelemann* und *H. Fromherz*, *Z. phys. Chem. (A)* 171 (1934) 353. c) *H. Fromherz*, und *H. J. Walls*, *Z. phys. Chem. (A)* 178 (1936) 1.
19. a) *F. Weigert*, *Optische Methoden der Chemie*, Akad. Verlagsg. Leipzig (1927) 185. b) *H. v. Halban* und *J. Eisenbrand*, *Z. phys. Chem. (A)* 132 (1928) 401, 433.
20. *Á. v. Kiss*, und *M. Gerendás*, *Acta Chem. Min. Phys. Univ. Seged.* 4 (1934—35) 124.
21. *R. Tschuhida*, *Bull. Soc. Chem. Japan* 11 (1926) 721.
22. *Á. v. Kiss*, *P. Boér* und *M. Gerendás*, *Acta Chem. Min. Phys. Univ. Seged.* 4 (1934—35) 259.
23. a) *A. Hagenbach* und *R. Percy*, *Helv. Chem. Acta* 5 (1922) 454. b) *W. R. Brode*, *Proc. Roy. Soc. London (A)* 118 (1928) 256. c) *W. R. Brode* und *A. Morton*, *Proc. Roy. Soc. London (A)* 120 (1928) 21. d) *A. Mead*, *Trans. Faraday Soc.* 30. (1934) 1052.
24. *W. Vogt*, *Elektro und Magnetooptik*, Leipzig 1908.
25. *C. Früchtbäuer* und *G. Joos*, *Phys. Z.* 23 (1922) 73. Eine bessere Näherung hat *A. Smakula*, *Z. Physik.* 59 (1930) 602. angegeben.

Szeged (Ungarn) Mai, 1937.

Magy. kir. Ferencz József-Tudományegyetem Általános és Szervetlen
Vegytani Intézete Szeged.
Igazgató: Dr. Kiss ÁRPÁD egyetemi tanár.

Cobalti komplexek vizes oldatainak elnyelési színképéről.

Irta : CZEGLÉDY DOMOKOS.

1. Bevezetés.

A cobalti komplexek vizes oldatainak elnyelési színképét Urbain (1), Shibata (2), Luther és Nikolopoulos (3), Kranig (4), Samuel (5), és munkatársai (6) vizsgálták. Kísérleti eredményeik, amint később kiderül, meglehetősen pontatlanok. Így a cobalti komplexek fényelnyelő képessége és azok kémiai szerkezete közötti összefüggés tanulmányozásának első lépéseként adódott, hogy a rendelkezésemre álló modern módszerek segítségével mennél pontosabban felvegyem a fontosabb cobalti komplexek elnyelési színképét. A legújabb időben közölt irodalmi adatokat (7, 8) pedig ki kellett egészítenem a színkép ultraibolya (220—200 $m\mu$) részében. Vizsgálataim eredményeit a következőkben szeretném ismertetni.

2. Kísérleti eljárás mód.

A cobalti komplexek vizes oldatainak elnyelési színképét 700—450 $m\mu$ között a Schmidt és Haensch cég által szállított König-Martens féle spektrálfotométerrel (9), 450—195 $m\mu$ között pedig a Zeiss féle quarspektrograph-fal vettem fel (10). A kísérleti eljárás mód részleteit illetőleg utalok Kiss és Gerendás (11) dolgozataira.

A megadott irodalmi adatok alapján a következő cobalti komplexeket állítottam elő:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (12), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ (12), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (13),
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (14), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ (12),
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]\text{Cl}_2$ (15), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]\text{Cl}_2$ (16).

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3]\text{Cl}$ (17),
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (18), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{S}_2\text{O}_3]\text{Cl}$
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ -ből $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -tal, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$ (19),
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (19), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4]_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (20),
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ (21a, rövid leírása 21b), $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ (13).

Az amin complexeknek lehetőség szerint azt a származékát vettem, amelyik legjobban oldódik dest. vízben és amelyiknél az ionogen kötésben levő ionok az ultraibolya részben a legkevésbé absorbeálóak. A tapasztalat szerint e követelményeknek legjobban a chloridok felelnek meg.

Az előállított vegyületeket quantitative elemeztem ammoniára és chloridra, míg a többi alkatrésze vonatkozólag megelégedtem qualitativ vizsgálatokkal. A szennyezett készítményeket többször átkristályosítottam. A különböző időben előállított készítmények elnyelési színeképei 2 %-on belül egyeznek.

Kísérleteimhez felhasználtam még Leipnik (22) által ez intézetben előállított complexek közül a következőket is:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$, $\text{Na}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$

Ezek elnyelési színeképe az általam előállítottakéval 2 %-on belül egyezett. Végül felvettem a Merk féle pro. anal. $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ elnyelési színeképét is.

A felsorolt complexekből oldékonyságuknak megfelelően 0,01—0,001 molaris oldatokat készítettem. Oldószer gyanánt lúgos KMnO_4 -ról újból destillált vizet használtam. Az oldatot keményített szűrőpapíron szűrtem át, miáltal az teljesen foszlánymentes lett.

Az elnyelési színeképeknek az ultraibolya részben történő felvételénél az összehasonlító színekép felvételekor az ionogen kötött NO_3 ionok esetében azonos töménységű KNO_3 -, SO_4 ionok esetében $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -oldattal töltöttem meg a küvetákat. Chloridoknál, mivel azok extinkciója nem zavar (23), az összehasonlító színekép felvételénél csak dest. vizet használtam.

Felvétel előtt az egyes complexek vizes oldatait megvizsgáltam, hogy milyen fokú a complexek bomlása a feloldástól számítva kb. 2 óra múlva, mert kb. ennyi ideig tart az oldott complex színeképének a felvétele. Az aquotisióra vonat-

közöleg figyelembe vettem az irodalmi adatokat is (24, 25), melyek szerint a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]$ -nak 10 %-a, a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3]$ -nak 27 %-a, a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]$ -nak 45 %-a, a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4]$ -nak 20 %-a, a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ -nak 38 %-a, és a $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ -nak 30 %-a bomlik el 2 óra múlva. Ennek megfelelően ezekből a komplexekből felvétel közben többször készítettem friss oldatot, s ezekkel végeztem a további felvételeket. A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3]$ -nál kénytelen voltam a gyors aquotisation megakadályozására híg sósavat használni, mert a tapasztalat szerint ezáltal a komplex szétesési sebessége lényegesen csökken.

Mivel Vortmann szerint (20) a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4]_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mellett $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4]\text{Cl}$ is keletkezik, és mivel a két complex oldékonysága közelítőleg egyenlő, az anyalúgból a kristályok együtt válnak ki. Fölös chromsav alkalmazásával azonban sikerült teljesen tiszta $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4]_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ vegyületet nyernem, amelyből a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4]$ oldatát a következő módon készítettem. Az ionógen kapcsolt CrO_4 -iont BaCl_2 -al lecsaptam. A levált BaCrO_4 csapadékot leszűrtem és a szüredékhez 2 mol $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -ot adva lecsaptam a fölös bariumot. Az $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -oldattal egyuttal stabilizáltam is a complexet (26). Amint előkísérleteim igazolják, a 2 mol $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ számottevő hatást nem gyakorol a colbalti complexek elnyelési színeképre.

3. A kísérleti adatok ismertetése.

A molaris extinktio (ε) értékét egy adott hullámhossz (λ) mellett a Beer-Lambert féle törvény adja meg:

[illegible]

Ahol is E az oldat extinkciója, J_0 , ill. J a gyöngítetlen, ill. gyöngített fény intenzitása, c az oldott anyag molaris koncentrációja, míg d az oldat rétegvastagsága centiméterekben. Rövidség kedvéért csak a $\log \epsilon$ és λ hullámhossz által definiált elnyelési görbéket tüntettem fel. Ezenkívül táblázatosan állítottam össze a sávok maximumainak helyzetét $m\mu$ -ban és a $\log \epsilon$ értékét a hullámhossz helyén (1. sz. tábl.).

A felvett elnyelési színeképeket a vegyületek kémiai szerkezete szerint oly módon csoportosítottam, hogy a mono-, di-, tri-, stb. acido komplexek egy-egy csoportba kerüljenek. A ha-

sonló pontosságú irodalmi adatokat szintén bevettem a dolgozatomba.

A csak semleges molekulákat tartalmazó komplexek közül a következők elnyelés színeképét vettem fel: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]$ és $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1. sz. ábra).

A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ complex elnyelési színeképében két sáv található. A láthatóban levő szélesebb sáv maximuma 472 $\text{m}\mu$ -nál, míg az ultraibolya részben levő keskenyebb sáv 340 $\text{m}\mu$ -nál

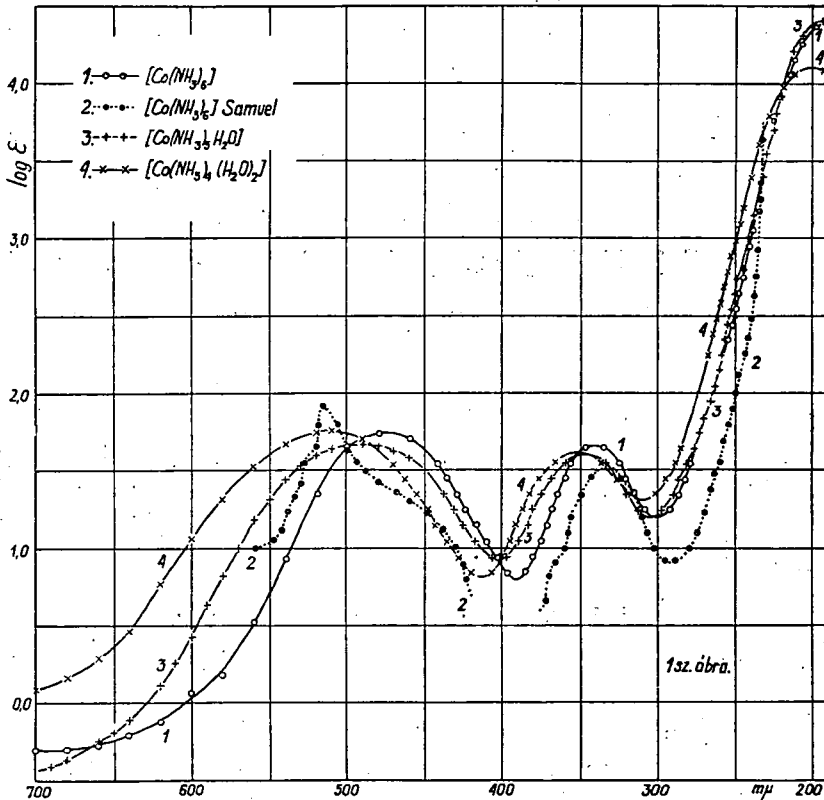
1. sz. táblázat.

Complex	λ max. $\text{m}\mu$ -ban, zárjelben $\log \epsilon$			
1. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$	472(1,74), 340(1,66),	—	—	—
2. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]$	490(1,68), 345(1,65),	—	—	—
3. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ cis	510(1,75), 351(1,58), 209(4,09),	—	—	—
4. $[\text{Co}(\text{CN})_6]$	311(2,22), 259(2,12), 200(4,27),	—	—	—
5. $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	480(2,45), 358(3,85), 267(4,09), 210(4,47)	—	—	—
6. $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	600(2,20), 400(2,31), 240(4,00),	—	—	—
7. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$	531(1,71), 480(1,54), 363(1,64), 227(4,13)	—	—	—
8. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]$	460(1,94), 326(3,20), 238(4,00),	—	—	—
9. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]$	497(2,28), 305(3,16),	—	—	—
10. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]$	500(1,75), 344(1,60), 229(3,94),	—	—	—
11. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]$	503(1,79), 370(1,82), 210(4,05),	—	—	—
12. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]$	507(1,91), 370(—), 292(3,30), 211(4,04)	—	—	—
13. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3]$	472(2,15), 357(—), 274(4,08),	—	—	—
14. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4]$	508(1,97), 357(2,16), 225(4,17),	—	—	—
15. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{S}_2\text{O}_3]$	510(1,79), 367(2,35), 291(3,95), 223(3,75)	—	—	—
16. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]$	520(1,50), 357(2,00), 234(4,04),	—	—	—
17. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4]$	510(1,75), 367(2,35),	—	—	—
18. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]$ trans	440(2,30), 345(3,58), 253(4,09),	—	—	—
19. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{Cl}]$ trans	474(1,84), 378(2,40), 244(4,10),	—	—	—
20. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ trans	650(—), 480(1,35), 300(3,20),	—	—	—
21. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ trans	600(1,80), 400(1,74), 260(—),	—	—	—
22. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ cis	530(1,63), 370(1,55), 220(3,95),	—	—	—
23. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$	433(2,52), 342(3,80), 251(4,26),	—	—	—
24. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$	428(2,74), 346(4,05), 253(4,38),	—	—	—

fekszik. (1. sz. tábl.). Erős felszálló ág van 250 $\text{m}\mu$ -nál. Mivel a megvizsgált komplexek színeképét erre vonatkoztatva tárgyalom azért, a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ complex színeképe minden ábrán mint alapgörbe szerepel.

A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ színeképét Luther és Nikolopoulos (3) a látható részben, Shibata (2), továbbá Lifschitz és Rosenbohm (27) pedig 600—230 $\text{m}\mu$ között vették fel. E szerzők adatai az ak-

kori fejletlen mérési eljárás mód (Baly-Hartley féle módszer, (28)) miatt meglehetősen pontatlanok. Luther és Nikolopoulos (3), Kranig (4), továbbá Colmar és Schwartz (29) által felvett színekép 2 %-on belül egyezik saját felvételemmel. Samuel (5) által felvett elnyelési színeképben (1. sz. ábra) két fő és három mellék-maximum szerepel. A mellékmaximumok a felvétel pontatlanságának és a használt vegyületek szennyezéseinek tulajdoníthatók.



Amint dolgozatomban további részeiben látni fogjuk, sok esetben lényeges eltérés van az irodalmi, különösen a Samuel féle adatok és saját felvételeim között. Meglepő, hogy Samuel, mint fizikus, figyelmen kívül hagyva azt a közismert tényt, hogy az elnyelési színeképben előforduló sávok általában a Maxwell féle eloszlási függvénynek megfelelő alakot vesznek fel (30), a leg-
 lehetetlenebb lefutású elnyelési görbéket közli. Döntő bizonyí-

ték Samuel és munkatársai felvételeinek pontatlansága mellett, hogy saját adataikat sem képesek reprodukálni. Így a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ színeképe is lényegesen különböző az egyes (5, 6, 31) dolgozataikban. Az a körülmény, hogy adataim a pontosan dolgozó szerzők adataival minden esetben egyeznek, az általam felvett elnyelési színeképek megbízhatóságát igazolja.

Az $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]$ elnyelési színeképében az első sáv 18 $m\mu$ -nal, a második 5 $m\mu$ -nal tolódik a vörös felé. A $\log \epsilon$ értéke alig csökken. Amíg azonban az alapszínekép első sávja meglehetősen éles, addig itt a sávok kiszélesednek. Az ultraibolyában meredeken felszálló ág teljesen egybeesik az alapszínekép felszálló ágával.

Az általam felvett színekép igen jól megegyezik Luther és Nikolopoulos (3), továbbá Colmar és Schwartz (29) adataival, eltér azonban Shibata felvételétől. Colmar (29) említi, hogy a



egyensúly vizes oldatban nem következik be olyan gyorsan, mint azt Shibata (2) feltételezi. Shibata úgy a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$, mint a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ elnyelési színeképeinek felvételéhez valószínűleg olyan készítményt használt, amely 50—50 %-os mennyiségben tartalmazta a két complex kristályait, vagy pedig felvétel előtt állani hagyta az oldatot, amikor is a fenti egyensúly beállott. Emellett szól az is, hogy ha a két complex mol ϵ értékeit az

$$E = c_1\epsilon_1 + c_2\epsilon_2 \quad (2).$$

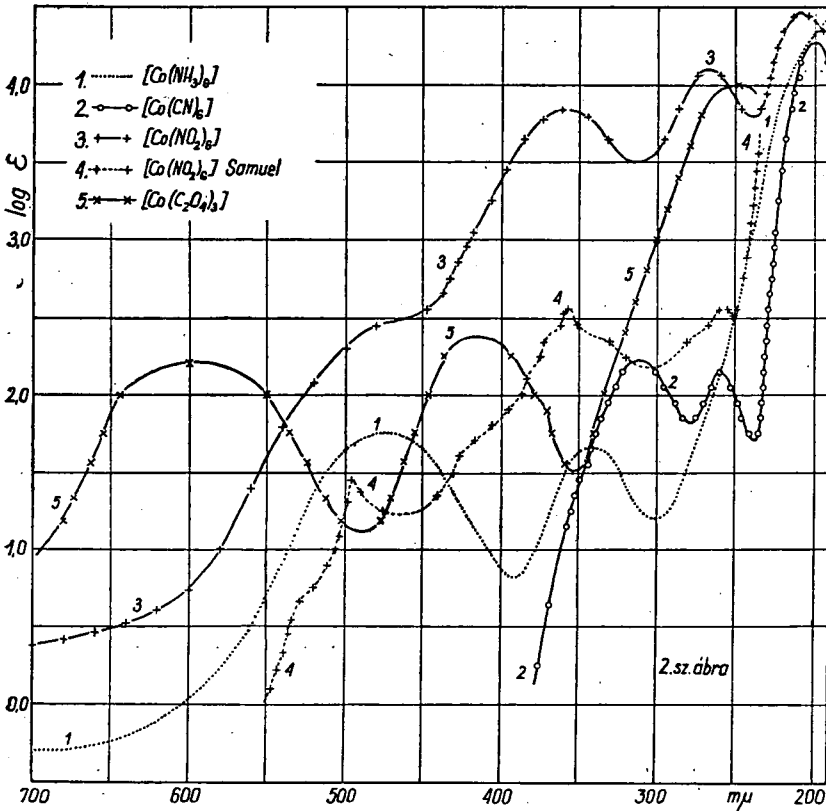
(30) egyenlet szerint összeadjuk, a Shibata által találttal azonos színeképet kapunk.

A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ elnyelési színeképének két éles sávja nagyobb mértékben tolódik a vörös felé. (1. sz. tábl.). Az eltolódás következtében 290 $m\mu$ -nál fellép egy nagy extinctioju harmadik sáv is. Ez a sáv a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ és $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]$ színeképében még a Schumann ibolyában fekszik és így az általam használt quarc optikájú spektrograph-fal nem tudtam felvenni.

A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ színeképét a láthatóban felvették Luther és Nikolopoulos (3), majd Colmar és Schwartz (29). Adataik saját felvételeimmel elég jól egyeznek. Shibata felvételében csak a két sávnak a hullámhossza egyezik közelítőleg

adataimmal. Tsuchida (7) által felvett színekép csak az ultraibolya részben egyezik görbémmel.

A megbeszélt három cobalti complex elnyelési színeképe egymáshoz nagyon hasonló, csak az NH_3 molekulát helyettesítő H_2O molekulák számának megfelelően a sávok maximumai fokozatosan a vörös felé tolódnak el.



A 2. sz. ábrán a $[\text{Co}(\text{CN})_6]$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ és $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ elnyelési színeképeit tüntettem fel.

A szintelen $[\text{Co}(\text{CN})_6]$ látható részben nem ad sávot. Az ultraibolya három sávja közül a két nagyobb hullámhosszúságú sáv maximumainak ϵ értéke közelítőleg azonos, míg a harmadik sáv sokkal nagyobb. A Samuel (5) féle elnyelési színeképben három éles sáv és két mellékmaximum fordul elő. A maximumok helyzete egyáltalán nem egyezik az általam felvett

maximumokéval. Lifschitz és Rosenbohm által felvett színekép (27) azonban felvételemmel jól egyezik.

A $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ elnyelési színeképében négy éles sáv lép fel. A látható részben lévő sáv helyzete látszólag azonos az alapszíneképével, ha azonban a következő igen nagy extinciójú sáv zavaró hatását (30) figyelembe vesszük, úgy a sáv maximuma az alapszíneképhez képest $8\text{ m}\mu$ -nal a nagyobb hullámhossz felé van eltolva. Az ultraibolyában lévő második és harmadik sáv még magasabb. A maximumok helyzete fokozatosan nagyobb mértékben tolódik el a vörös felé.

A $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ színeképét Shibata (2), majd Lifschitz és Rosenbohm (27) vették fel, de adataik csak közelítőek. Samuel (5) által felvett elnyelési színekép (2. sz. ábra) teljesen valószínűtlen lefutású. Nagyon jól egyezik felvételemmel Tsuchida és Kashimoto (8) elnyelési színeképe. A negyedik sávot azonban ők sem észlelték.

Kuhn és Bein (32) által felvett, optikailag aktív $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ elnyelési színeképe az előző vegyületekétől erősen eltérő. Az első sáv $600\text{ m}\mu$ -nál a második $400\text{ m}\mu$ -nál, míg a harmadik $240\text{ m}\mu$ -nál lép fel. Kranig (4), továbbá Mead (33) adatai úgy a látható, mint az ultraibolya részben jól egyeznek Kuhn és Bein adataival. Kuhn és Bein (32) szerint az első és második széles sáv két-két sávból tevődik össze.

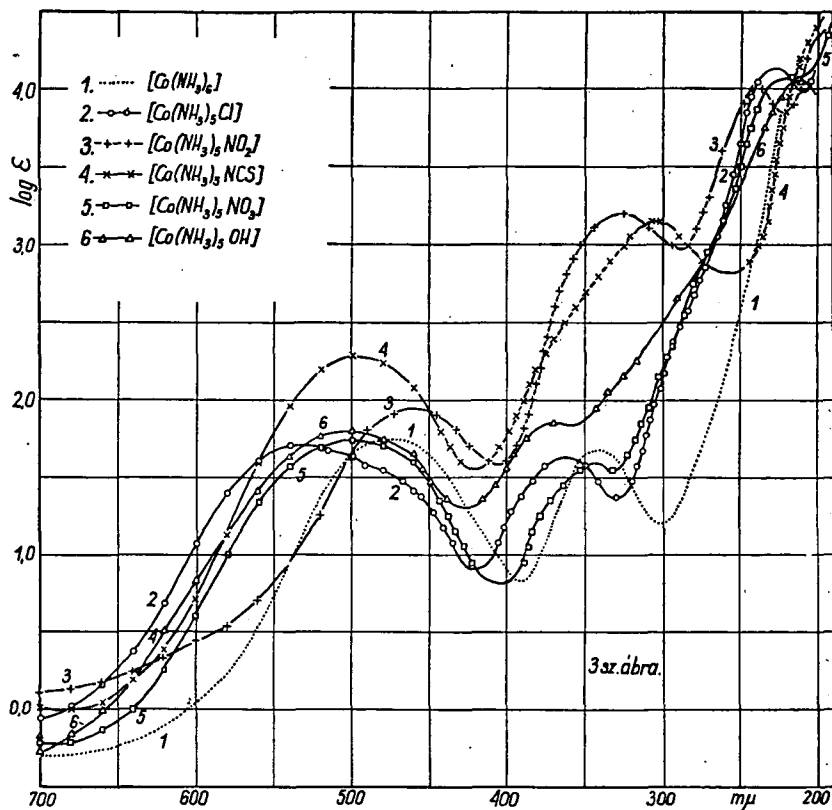
A 3. sz. ábrán a monoacidopentammin cobalti komplexek elnyelési színeképei vannak feltüntetve.

A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$ elnyelési színeképében három éles elnyelés sáv lép fel. Az első és a második sáv extinciója azonos az alapszíneképével, de annál nagyobb a sávok vörös felé való eltolódása. (1. sz. tábl.). Ennek következtében a harmadik sáv is kiértékelhető. Az első sáv annyira kiszélesedik, hogy az azt összetevő két sáv megkülönböztethető.

Luther és Nikolopoulos (3), továbbá Colmar és Schwartz (29) felvételei adataimmal 2 %-on belül egyeznek. Samuel (5, 31) és munkatársai (6) által közölt elnyelési színeképek azonban nemcsak a felvételemmel, hanem egymás között sem egyeznek, ami ismételt bizonyítékát adja méréseik pontatlanságának.

A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]$ elnyelési színeképében három széles sávot látunk. A nitro gyök viselkedése a többi substituenshez

viszonyítva eltérő. A két első sáv az NO_2 ion hatására az ibolya felé tolódik el 12–14 $m\mu$ -nál. Log ϵ értékei a maximumok helyén 0,20 ill. 1,54 értékkel nagyobbak az alapszínképénél. A NO_2 ionnak tehát igen erős hyperchrom hatása van. A complex elnyelési színképét Shibata (2) is felvette. A két első sáv maximuma elég jól egyezik adataimmal. Samuel (5) színképe ellenben ismét használhatatlan.



A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]$ elnyelési színképében két éles sáv fordul elő, a harmadiknak csak a felszálló ágát sikerült felvenni. Az első sáv maximuma 25 $m\mu$ -nal a vörös felé tolódik el. Ezen kívül ϵ értéke erősen nő és a sáv kiszélesedik. A második sáv 35 $m\mu$ -nal az ibolya felé tolódik el a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]$ színképéhez hasonló erős emelkedéssel. Így az NCS ion is erősen hyperchrom hatású, amit Shibata is megállapított (2). Shiba-

tának a sávok hullámhosszára vonatkozó adatai saját adataim-mal jól egyeznek.

A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]$ elnyelési színeképében egy széles sáv van a látható részben $28\text{ m}\mu$ -nál eltolva a vörös felé. A második sáv az alapszínkép maximumának megfelelő hullámhosszon van azonos ϵ értékkel. A színekép ultraibolya részének felszálló ága és a harmadik maximum nagy mértékben tolódik a vörös felé és egybeesik a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$ -ével. A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]$ színeképe $335\text{--}700\text{ m}\mu$ között nagyon hasonlít a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]$, míg $300\text{--}200\text{ m}\mu$ között a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$ komplexéhez.

A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]$ első sávja a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]$ -vel azonos mértékben tolódik el a vörös felé. A második sáv annyira elmosódik, hogy maximuma csak görbeanalýssal hozható ki. A harmadik sáv $210\text{ m}\mu$ -nál lép fel az eddigi komplexekével azonos értékkel. Shibata (2) színeképe csak nagy vonásokban hasonlít az általam felvetthez.

A két vegyértékű gyököket tartalmazó acidopentammin komplexek színeképei (4. sz. ábra) egymáshoz nagyon hasonlítanak, de az alapszínképétől nagy mértékben különböző szerkezetűek.

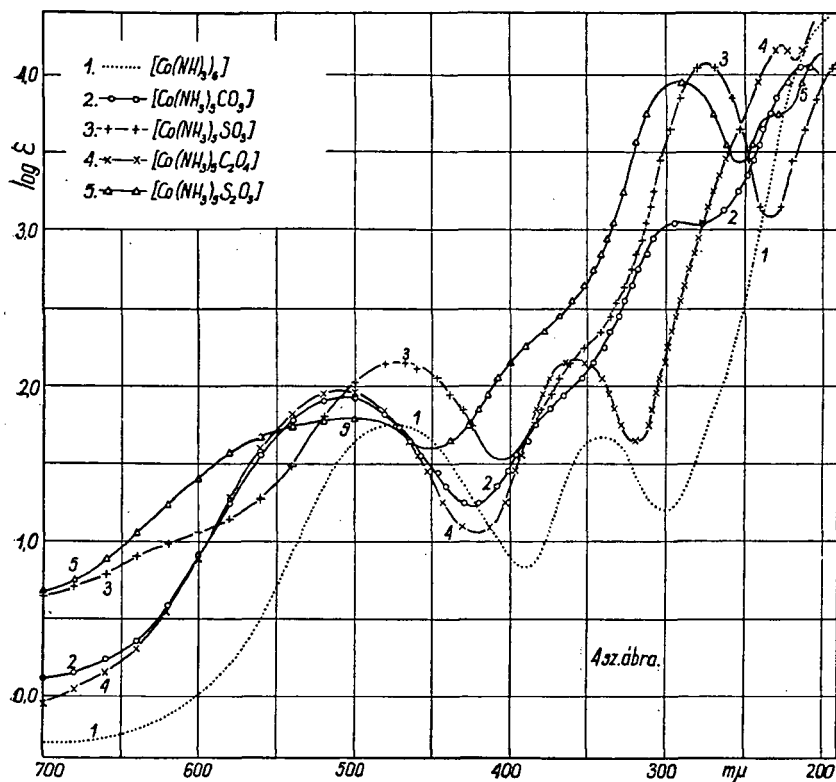
Miután csak nitrát származék állott rendelkezésemre a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]$ elnyelési színeképének felvételénél, az ionogen kötött nitrát ion absorptiójának kiküszöbölésére összehasonlító oldatként azonos töménységű KNO_3 oldatot vettem. Az első, a látható részben lévő éles sáv $35\text{ m}\mu$ -nál a vörös felé tolódik el, miközben extinciója is emelkedik. A második éles, jóval magasabb sáv $292\text{ m}\mu$ -nál, a harmadik éles sáv pedig $211\text{ m}\mu$ -nál van. A második sávtól elfedve $370\text{ m}\mu$ körül van egy gyengébb sáv. Ez valószínűleg az alapszínkép második sávjának felel meg. Kiértékelése csak görbeanalýssal lehetséges.

A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3]$ elnyelési színeképe az előzőéhez hasonló szerkezetű. Az első sáv egyezik az alapszínkép első sávjával, csak ϵ értéke nagyobb. Az alapszínkép második sávjának megfelelőleg $357\text{ m}\mu$ körül itt is sejthető egy sáv, amelyet azonban erősen elfed a következő erős $274\text{ m}\mu$ -nál lévő sáv.

A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4]$ elnyelési színeképének felvételénél a NO_3 ion saját absorptiójának kiküszöbölése érdekében a már említett módon jártam el. Az első sáv hullámhossza és extinciója teljesen megegyezik a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]$ első sávjával.

A második sáv megfelel a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]$ és $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3]$ elfüzdött sávjának, a harmadik 225 $\text{m}\mu$ -nál lévő sáv pedig a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]$ 211 $\text{m}\mu$ -nál fekvő sávjának.

A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{S}_2\text{O}_3]$ elnyelési színeképének első sávja közelítőleg azonos fekvésű és extinciója, mint a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]$ és a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4]$ -é, csak azokénál sokkal szélesebb. A 367 $\text{m}\mu$ -nál lévő sávot részben szintén elfedi a harmadik magas sáv, melynek helyzete és extinciója közelítőleg egyezik a

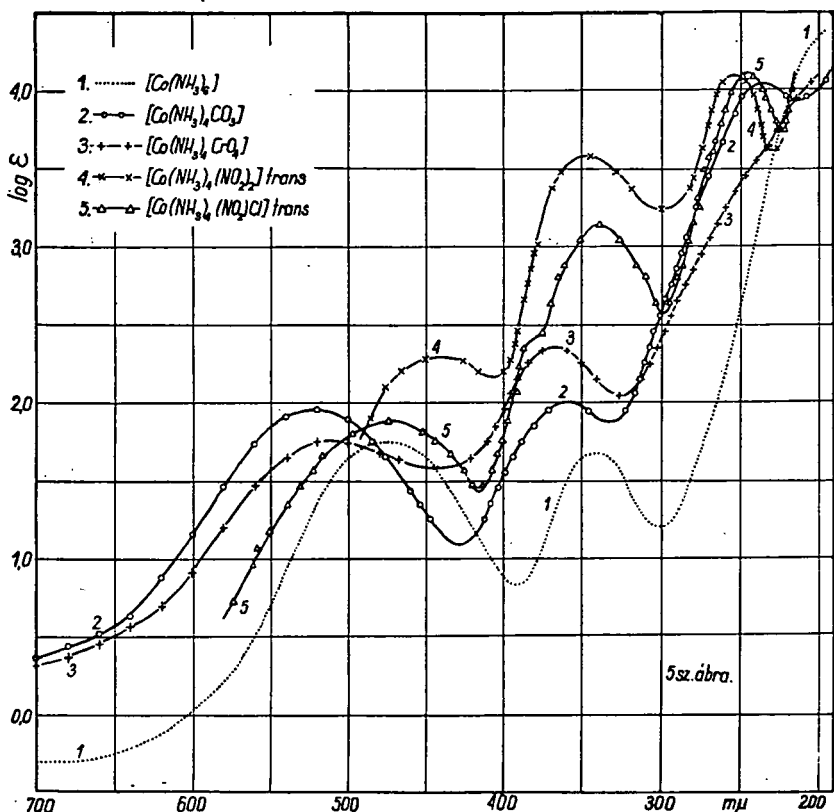


$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]$ -ével. A negyedik sáv megfelel a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]$ -ének.

A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]$ színeképében (5. sz. ábra) mind a három sáv maximuma nagy mértékben eltolódik a vörös felé, ezen kívül $\log \epsilon$ értéke is nagyobb. (1. sz. tábl.). 350 $\text{m}\mu$ -tól kezdve a Schumann ibolya felé a complex színeképe eltér a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]$ -étől, amennyiben a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]$ -énél nem lép fel a negyedik

sáv. Attól függően tehát, hogy a CO_3 gyök egy vagy két koordinációs helyet foglal el, különböző hatást gyakorol a complex elnyelési színekére.

A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4]$ elnyelési színekében az első sáv extinciója azonos az alapszínekével, maximuma azonban $38 \text{ m}\mu$ -nál a vörös felé tolódik el. A második sáv extinciója jóval nagyobb, eltolódása azonban kis mértékű. A $\log \epsilon$ nagy-



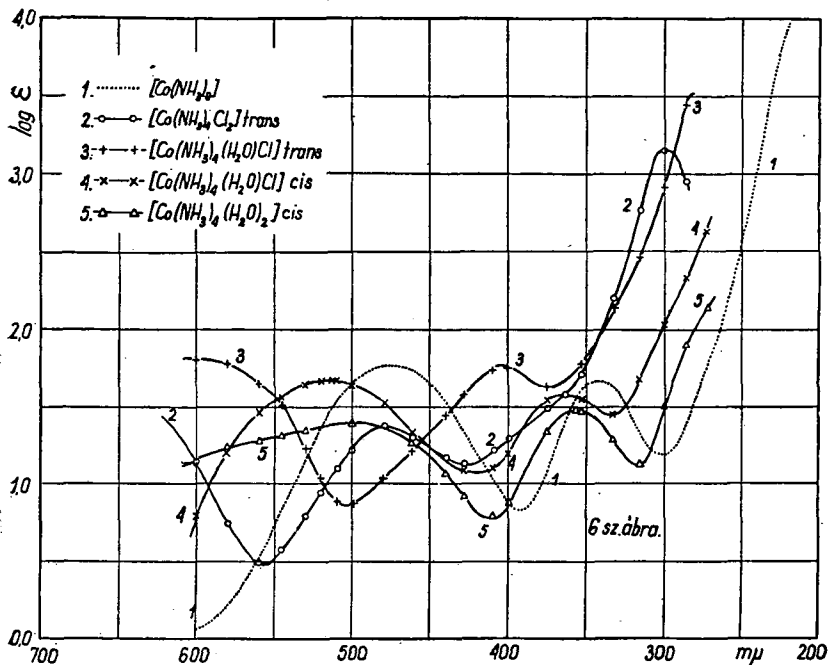
5.sz. ábra.

fokú emelkedését valószínűleg a chromát gyök saját abszorpciója okozza.

A trans $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]$ elnyelési színekét Tsuchida és Kashimoto (8) dolgozatából vettem át. Az első sáv maximuma a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]$ -éhez hasonlóan, de erősebben az ibolya felé tolódik el, $\log \epsilon$ pedig a maximum helyén 0,56 értékkel emelkedik. Arányosan emelkedik a második ill. a harmadik

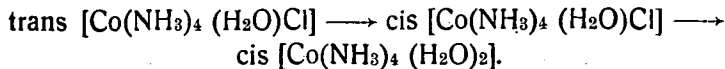
sáv $\log \varepsilon$ értéke is. Ennek oka a két NO_2 csoport erős hyperchrom hatása. A második sáv helyzete változatlan, a harmadik pedig a vörös felé tolódik el.

A trans $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{Cl}]$ elnyelési színeképében (8) három éles, a vöröstől az ibolya felé fokozatosan emelkedő sávot látunk. Ezen kívül Tsuchida és Kashimoto szerint fellép egy mellék maximum is. Az első és a második sáv helyzete



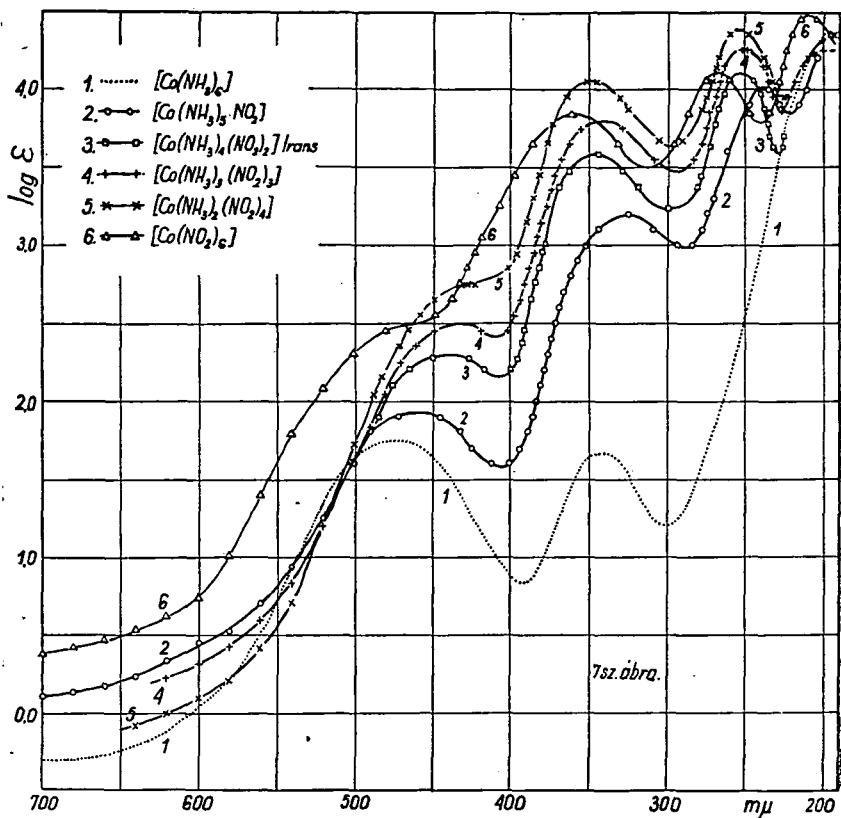
azonos az alapszíneképével, amiből az következik, hogy a trans helyzetű Cl és NO_2 ionok egymás hatását különböztetik.

A 6. sz. ábrán a Tsuchida (7) által felvett trans $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ elnyelési színeképe látható. Tsuchida szerint az aquotisation következtében ez a complex a következő sorrendben alakul át:



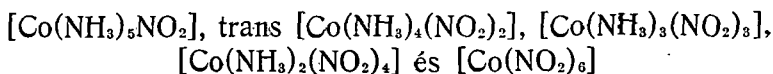
Az elnyelési színeképek nagyon szépen szemléltetik azt a folyamatot amikor a Cl ionok fokozatosan H_2O molekulákkal cserélődnek ki.

A $\text{trans} [\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ színeképében az első sáv maximumát $650 \text{ m}\mu$ -nál Tsuchida nem tudta felvenni. Ez a sáv az átalakulási termékeknel 600 -, 530 -, $510 \text{ m}\mu$ maximumokkal fokozatosan az ibolya felé tolódik el. A $\text{cis} [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ színeképe $500 \text{ m}\mu$ -tól az ultraibolya felé elég jól egyezik a saját felvételemmel (1. sz. ábra). Az elmondottak alapján, ha a



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ -ben a H_2O molekulákat fokozatosan Cl ionokkal helyettesítjük, az elnyelési színeképnek mind a három sávja fokozatosan eltolódik a vörös felé. Így a $\text{trans} [\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ -nél a második sáv annyira eltolódott, hogy a maximuma az alapszínkép első sávjáéval esik egybe.

A nitroamin sorozat:



elnyelési színeképeit a 7. sz. ábrán rajzoltam fel. Az NO_2 -ionnak erős hyperchrom hatása jól látható a sorozat tagjainál. ϵ értéke a maximumok helyén a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]$ első sávjától számítva átlag $\log \epsilon = 0,25$ értékkel emelkedik. A sorozat első három tagjánál az első sáv a megelőző tagéhoz képest átlag $15 \text{ m}\mu$ -nal az ultraibolya felé van eltolva. A következő tagoknál az eltolódás fokozatosan csökken, illetve az utolsó tagnál ellenkező irányúvá válik.

A második sáv maximumának helyzete csak $5\text{--}10 \text{ m}\mu$ ingadozást mutat. A $\log \epsilon$ értéke a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]$ színeképétől számítva minden következő tagnál átlag $0,285$ értékkel emelkedik. A sorozat tagjainál $250 \text{ m}\mu$ körül éles sáv lép fel. A $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ komplexnél $210 \text{ m}\mu$ -nál egy negyedik sáv is képződik.

A nitro sorozat elnyelési színeképeit Shibata (2) és Samuel (5) is felvették. Eredményeik azonban a mérési módszer pontatlansága miatt nem vehetők figyelembe.

4. A cobalti komplexek szerkezete.

Az elnyelési színeképek sávjainak keletkezésére vonatkozólag eltérő az egyes szerzők véleménye. Lessheim és munkatársai (35) szerint a cobalti ionnak a $3d$ gyűrűn levő 6 elektronja hozza létre a koordinatív kapcsolódást. Ezen elektronok ugrása okozná az első és a második sávot. Mead (33), továbbá Kuhn és Bein (32) szerint a $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ -complex színeképében a két első sáv a koordinatív elektronok különböző átmenetiei folytán jelenik meg. A harmadik sávot Kuhn és Bein a C_2O_4 -ion saját rezgésének tulajdonítja. Ez a magyarázat csak úgy lenne elfogadható, ha a semleges molekulákat tartalmazó $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ színeképében a harmadik sávot nem találtuk volna meg.

A cobalt atom elektronjainak elhelyeződése a következő:

1s,	2s,	2p,	3s,	3p,	3d,	4s
2	2	6	2	6	7	2

hol a $3d$ és $4s$ gyűrűn van a három vegyérték elektron. Ezeket elvéve a kiépített elektrongyűrűkön 24 elektron kering. Így

a cobalti ionnak még 12 elektronra van szüksége, hogy a krypton konfigurációt elérje.

Sidgwick után (34) felvételezve, hogy homeopoláris, vagy coordinatív kapcsolódás esetén minden semleges molekula (H_2O , NH_3) és minden kétvegyértékű ion (CO_3 , SO_3 , C_2O_4 , S_2O_3)

2. sz. táblázat.

Complex	3d	4s	4p	4d
1. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$	$6 + 4(\text{NH}_3)$	$2(\text{NH}_3)$	$6(\text{NH}_3)$	
2. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]$	$6 + 4(\text{NH}_3)$	$2(\text{NH}_3)$	$4(\text{NH}_3) + 2(\text{H}_2\text{O})$	
3. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ cis	$6 + 4(\text{NH}_3)$	$2(\text{NH}_3)$	$2(\text{NH}_3) + 4(\text{H}_2\text{O})$	
4. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$	$6 + 4(\text{NH}_3)$	$2(\text{NH}_3)$	$4(\text{NH}_3) + 1(\text{Cl})$	
5. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]$	$6 + 4(\text{NH}_3)$	$2(\text{NH}_3)$	$4(\text{NH}_3) + 1(\text{NO}_2)$	
6. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]$	$6 + 4(\text{NH}_3)$	$2(\text{NH}_3)$	$4(\text{NH}_3) + 1(\text{NCS})$	
7. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]$	$6 + 4(\text{NH}_3)$	$2(\text{NH}_3)$	$4(\text{NH}_3) + 1(\text{NO}_3)$	
8. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]$	$6 + 4(\text{NH}_3)$	$2(\text{NH}_3)$	$4(\text{NH}_3) + 1(\text{OH})$	
9. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]$	$6 + 4(\text{NH}_3)$	$2(\text{NH}_3)$	$4(\text{NH}_3) + 2(\text{CO}_3)$	
10. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3]$	$6 + 4(\text{NH}_3)$	$2(\text{NH}_3)$	$4(\text{NH}_3) + 2(\text{SO}_3)$	
11. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4]$	$6 + 4(\text{NH}_3)$	$2(\text{NH}_3)$	$4(\text{NH}_3) + 2(\text{C}_2\text{O}_4)$	
12. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{S}_2\text{O}_3]$	$6 + 4(\text{NH}_3)$	$2(\text{NH}_3)$	$4(\text{NH}_3) + 2(\text{S}_2\text{O}_3)$	
13. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]$	$6 + 4(\text{NH}_3)$	$2(\text{NH}_3)$	$2(\text{NH}_3) + 2(\text{CO}_3)$	
14. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4]$	$6 + 4(\text{NH}_3)$	$2(\text{NH}_3)$	$2(\text{NH}_3) + 2(\text{CrO}_4)$	
15. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]$ tr.	$6 + 4(\text{NH}_3)$	$2(\text{NH}_3)$	$2(\text{NH}_3) + 2(\text{NO}_2)$	
16. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{Cl}]$ tr.	$6 + 4(\text{NH}_3)$	$2(\text{NH}_3)$	$2(\text{NH}_3) + 1(\text{NO}_2) + 1(\text{Cl})$	
17a. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ tr.	$6 + 4(\text{NH}_3)$	$2(\text{NH}_3)$	$2(\text{NH}_3) + 2(\text{Cl})$	
17b. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ tr.	$6 +$	$—$	$2(\text{NH}_3) +$	$2(\text{Cl})$
18a. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ tr.	$6 + 4(\text{NH}_3)$	$2(\text{NH}_3)$	$2(\text{NH}_3) + 1(\text{H}_2\text{O}) + 1(\text{Cl})$	
18b. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ tr.	$6 + 2(\text{NH}_3)$	$2(\text{NH}_3)$	$4(\text{NH}_3) + 2(\text{H}_2\text{O})$	$1(\text{Cl})$
19. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ cis	$6 + 4(\text{NH}_3)$	$2(\text{NH}_3)$	$2(\text{NH}_3) + 2(\text{H}_2\text{O}) + 1(\text{Cl})$	
20. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$	$6 + 4(\text{NH}_3)$	$2(\text{NH}_3)$	$3(\text{NO}_2)$	
21. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$	$6 + 4(\text{NH}_3)$	$2(\text{NO}_2)$	$2(\text{NO}_2)$	
22a. $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	$6 + 4(\text{NO}_2)$	$2(\text{NO}_2)$	$—$	
22b. $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	$6 + 2(\text{NO}_2)$	$2(\text{NO}_2)$	$2(\text{NO}_2)$	
23. $[\text{Co}(\text{CN})_6]$	$6 + 4(\text{CN})$	$2(\text{CN})$	$—$	
24a. $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	$6 + 4(\text{C}_2\text{O}_4)$	$2(\text{C}_2\text{O}_4)$	$—$	
24b. $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	$6 +$	$—$	$2(\text{C}_2\text{O}_4)$	$2(\text{C}_2\text{O}_4)$

két, és minden egyvegyértékű ion (Cl , NO_2 , NCS , NO_3 , OH) egy elektronnal kötődik meg, úgy a megvizsgált cobalti komplexeknél a 2. sz. táblázat adná meg a coordinative kötő elektronok elhelyeződését. A coordinatív kötést létrehozó elektronok mellett zárjelben az általuk kapcsolt gyökök képleteit tüntettem fel. Hangsúlyozni kívánom, hogy az elektronoknak az egyes gyűrűkben való elhelyezése egyelőre feltételezett s an-

nak helyes, vagy helytelen voltát az illető vegyületek elnyelési színekével való összehasonlítás után dönthetjük el. Ez alapon korrigált elektron elhelyezést a 2. sz. táblázatban b. sz. alatt tüntettem fel.

Az elgondolás értelmében minden egyes pályán coordinative megkötött elektronok magasabb quantumpályára való ugrása, tehát a coordinatív kötés lazítása, esetleg annak teljes megszüntetése egy-egy sávot adna. Így azon complexeknél, amelyeknél a 2. sz. táblázat szerint három gyűrűben van coordinative kötő elektron, az elnyelési színekben három sáv fordulna elő. Az első sávot a 4p, a másodikat a 4s, a harmadikat a 3d gyűrű elektronjai adnák. A Schumann ibolya határán a cobalti ion saját 3d elektronjainak átmeneteként léphet fel a negyedik sáv, esetleg, mint elektronaffinitási sáv.

Ha az elgondolás helyes, úgy a hasonló elektronelrendeződést mutató complexek elnyelési színeke azonos szerkezetű kell, hogy legyen, csak a sávok tolódnak el a kötés erősségének megfelelően kisebb, vagy nagyobb mértékben a vörös, vagy az ibolya felé. Azoknál a complexeknél, amelyeknél a 4p gyűrűn nincsen elektron (2. sz. tábl.), az első sáv hiányozni fog. Azoknál a complexeknél pedig, amelyeknél a 4p gyűrűn kétféle, coordinative kötött, gyöktől származó elektron is előfordul, az első sáv összetett kell, hogy legyen. Ez vagy a sáv szélességében, vagy mellék-maximum fellépésében fog mutatkozni. Mivel egy, vagy két NH_3 molekulának más gyökkel való kicserélődése csak a 4p gyűrű elektronelrendeződését befolyásolja, míg a 4s és 3d gyűrű változatlan marad, következik, hogy csak az első sáv lesz érzékeny ilyen természetű helyettesítésekkel szemben, míg a második és harmadik csak kis mértékben fog eltolódni.

Mélyreható változást csak azoknál a complexeknél várhatunk, amelyeknél mind a három, de legalább is két elektron-gyűrű elrendeződése változik meg.

Ha a 2. sz. táblázat szerint az első sávot nem várnánk és az mégis megjelenik, arra kell következtetnünk, hogy a coordinatív elektron külsőbb pályán kötődik meg.

Ha a coordinative kötött gyököknek 200 $m\mu$ -ig saját absorptiojuk is van, (pl. NO_2 , NO_3 , S_2O_3 , CrO_4 , C_2O_4), ez is szerepet játszik a fényelnyelés folyamatában és egyelőre ismer-

retlen módon befolyásolja az illető complexek elnyelési színeképét.

Az egyes gyűrűkben elhelyezett elektronok száma és az általuk létrehozott sávok magassága között nem lesz egyszerű az összefüggés, mivel azok magassága elsősorban az elektronátmenetek valószínűségétől függ. Ez viszont nagy mértékben a complex szerkezetének a függvénye.

A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]$ és $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ -nél mind a három elektrongyűrű azonos szerkezetű (2. sz. tábl. 1., 2., 3. sz.), így elnyelési színeképük is azonos felépítésű (1. sz. ábra), csak a sávok vannak az aquotisatio fokának megfelelően, amint azt már Colmar és Schwartz is megállapította (29), a vörös felé eltolva. Ennek az a valószínű magyarázata, hogy a H_2O molekulák az NH_3 molekuláknál valamivel gyengébben kötődnek meg. Ezt bizonyítja, hogy az aquotisatioval a complex stabilitása is csökken (29).

A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]$ és $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ complexeknél, mivel a 4p gyűrűn kétféle (NH_3 , ill. H_2O molekulákhoz tartozó) elektronok vannak (2. sz. tábl. 2., 3. sz.), ezek ugrásainak megfelelő rövidebb, ill. hosszabb hullámhosszú sávok egybeolvadása okozza a sáv kiszélesedését. A 4s gyűrű $2(\text{NH}_3)$ elektronjainak ugrása mindhárom complexnél az azonos extinkcióju, kissé vörös felé tolódó második sávot adja. A 3d gyűrű $4(\text{NH}_3)$ elektronugrásnak megfelelő harmadik sávnak csak a felszálló ágát sikerült kiértékelnem a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ és a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]$ complex elnyelési színeképében.

A monoacidopentammin complexeknél (2. sz. tábl. 4–8. sz.) is változatlan a 3d és 4s gyűrű, csak a 4p változik. Tehát ezeknél is az első sáv kell, hogy a legérzékenyebb legyen a helyettesítéssel szemben, amit a 3. sz. ábrán feltüntetett extinkció görbék is igazolnak. A sávoknak a vörös felé való eltolódása a szubsztituált gyökök negatív jellemével arányos. A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$ színeképére vonatkozólag Samuel (6), továbbá Colmar és Schwartz (29) is megállapítják, hogy a Cl ionok eltolják a sávokat, de ennek bővebb magyarázatát nem adják.

A 4p gyűrűn megkötött negatív gyök a 3d és 4s gyűrű elektron kapcsolódásait is fellazítja, ezért tolódik el az összes sáv a vörös felé. Elektronaffinitási sávot e complexnél nem tudtam felvenni. Az első sáv kiszélesedését itt is a 4p gyűrűn

substituált különböző gyökök elektronugrásainak megfelelő sávok összegeződése okozza.

A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]$ első sávja valószínűleg azért tolódik el az ibolya felé, mivel az NO_2 ion az NH_3 -nál erősebben kötődik a cobalti ionhoz.

A chromophor NO_2 és NCS gyökök a complex extincióját saját absorpciójukkal is emelik.

A 4. sz. ábrán felrajzolt színeképek szerkezete szintén összeegyeztethető a 2. sz. táblázatban 9—12. sz. alatt feltüntetett elektron elhelyeződéssel. A sávok maximumai a SO_3 , CO_3 , C_2O_4 , S_2O_3 sorrend szerint tolódnak el a vörös felé. Mivel ezek a gyökök a 4p gyűrűn vannak megkötve, a színekép első sávját kiszélesítik és a vörös felé tolják. A 3d és 4s gyűrűn e gyökök hatására annyira fellazulnak az elektronok, hogy a nagy extinciójú harmadik sáv és az általa elfedett második sávon kívül a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]$ és a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{S}_2\text{O}_3]$ -nél a 3d gyűrű hat elektronjának ugrásakor fellépő elektron affinitási sáv is kiértékelhető.

Az 5. sz. ábrán felrajzolt monoacido-, ill. diacido-tetramin komplexek színeképe is megmagyarázható a 2. sz. táblázatban 13—16. sz. alatt feltüntetett elektron elhelyezkedéssel. E színeképeknél a CO_3 , CrO_4 , $(\text{NO}_2)_2$ és $\text{NO}_2 + \text{Cl}$ gyökök hatására az előző komplexekhez viszonyítva a sávok kevésbé tolódnak el a vörös felé. Az első sáv kiszélesedését itt a 4p gyűrű kétféle elektronjainak ugrása következtében fellépő különböző hullámhosszúságú sávok összegeződése okozza. A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]$ első sávja az ibolya felé tolódik, valószínűleg az NH_3 -nál erősebben megkötődő NO_2 gyök hatására. A második, ill. harmadik sávot létrehozó 4s, ill. 3d elektrongyűrű szerkezete itt is változatlan. Az elektronaaffinitási sáv ezeknél a komplexeknél is a Schumann ibolyában van. A kisebb mértékű eltolódás azzal magyarázható, hogy itt a 4p elektrongyűrű nem épült ki teljesen, tehát valószínű, hogy a substituált gyökök nem gyakorolhatnak oly nagyfokú lazító hatást a 3d és 4s gyűrűk elektronjaira.

Shibata (2) és Samuel (6) szerint a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]$ színeképében fellépő harmadik sáv az NO_2 gyököknek tulajdonítható, sőt Shibata szerint létrejöttét az NO_2 ion trans helyzetére idézi elő. Mivel mindegyik complex színeképében előfordul a

harmadik sáv, azt az NO_2 substitutioja nem okozhatja. Az NO_2 gyökök saját extinciójuk révén csak emelik a complex extincióját.

Az eddig tárgyalt esetek alapján azt várnánk, hogy a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ és származékainál is a 3d, 4s, és 4p gyűrűkön helyezkednek el az elektronok, mint azt a 2. sz. táblázatban 17a, 18a. és 19. sz. alatt feltüntettem. Ezzel szemben a trans $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ és trans $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ nagymértékű instabilitása folytán valószínű, hogy a Cl ionokat coordinative kötő elektronok a cobalti iontól távolabb, a 4d gyűrűn helyezkednek el. A 2. sz. táblázatban 17b., 18b. sz. alatt feltüntetett korrigált elektronelrendeződések már érthetőbbé teszik a sávoknak nagymértékű vörös felé való eltolódását. A cis $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ sávjainak eltolódása kisebb mértékű, ami a complex stabilabb voltára vall.

A 7. sz. ábrán felrajzolt nitro-sorozat tagjainál fokozatosan megváltozik mind a három gyűrű felépítése. Így a sorozat tagjainál várhatjuk a színekép szerkezetének legerősebb megváltozását. A sorozat három első tagjánál az első sáv az ibolya felé tolódik el. A következő tagoknál a megkötött negatív NO_2 gyökök egymásra gyakorolt taszító hatása következtében fokozatosan lazábban kötődnek a cobalti ionhoz. A lazább koordinatív kapcsolódás következtében az első sáv fokozatosan a vörös felé tolódik el. A második és a harmadik sávot az NO_2 gyökök száma kevésbé befolyásolja.

A sorozat színeképeiben fellépő három, illetve négy sáv helyzete a 2. sz. táblázatban 5., 15., 20., 21. sz. alatt feltüntetett elektronelhelyeződésnek megfelel. Csak a $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ -nél kellett az elektron elrendeződést korrigálni. (2. sz. tábl. 22b.).

Az első sávot a sorozat színeképeiben a 4p gyűrűn megkötött gyökök elektronjainak ugrása hozza létre. A második sáv a 4s gyűrű elektronugrásainak felel meg. A harmadik sávot a 3d gyűrű $4(\text{NH}_3)$, ill. $2(\text{NO}_2)$ elektronugrása hozza létre. A negyedik az elektronnaffinitási sáv, amelyet a cobalti ion 3d gyűrűn levő saját elektronjainak ugrása hoz létre. A nitro sorozat színeképében az első, ill. második sáv log ϵ értékeinek 0,250, ill. 0,285 értékkel való növekedése szemléletesen mutatja, hogy a NO_2 gyök extinciót növelő hatása additív.

A 2. sz. ábrán feltüntetett elnyelési színeképek közül a

$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ színképét csak akkor értelmezhetjük, ha a 2. sz. táblázatban 24b. sz. alatt feltüntetett elektronelrendeződést fogadjuk el. Mivel a $[\text{Co}(\text{CN})_6]$ (2. sz. tábl. 23. sz.) $4p$ gyűrűjén nincsen elektron megkötve, úgy az első sáv hiányzik. Ez azt a látszatot kelti, mintha az egész színkép összerorítva el lenne tolva az ibolya felé. Feltételezve, hogy annál stabilisabb egy complex, mennél alacsonyabb indexű pályán helyezkednek el a coordinative kötő elektronok, a 2. sz. táblázatban 1., 22b., 23., 24b. sz. alatt megadott elektronelrendeződés helyessége mellett szól a complexek stabilitása is. Legstabilisabb a $[\text{Co}(\text{CN})_6]$ és a stabilitás a $[\text{Co}(\text{CN})_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ sorrend szerint csökken, amint azt az irodalmi adatok és saját kísérleteim is igazolják. Mead (33) szerint a $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ fény hatására elbomlik. A $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ -ből vizes oldatban 2 óra alatt kb. 30 % bomlik el. A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ csak 12 óra múlva kezd bomlani, míg a $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NC})_6]$ közönséges hőmérsékleten észrevehetően nem változik.

*

Dolgozatomat a m. kir. Ferencz József Tudományegyetem Általános és Szervetlen Vegytani Intézetében készítettem.

Ezuton is hálás köszönetet mondok az intézet igazgatójának Dr. Kiss Árpád egyetemi tanár úrnak, hogy figyelmemet a kérdésre felhívta és hogy állandó szíves útbaigazításával és tanácsával munkám sikeres befejezését lehetővé tette.

Über die Absorptionsspektren der wässerigen Lösungen der Cobaltikomplexe.

VON DOMOKOS CZEGLÉDY

Es wurden die Extinktionskurven der folgenden Kobaltikomplexe:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]$, $\text{cis } [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]$,
 $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]$,
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]$,
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{S}_2\text{O}_3]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]$,
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4]$, $\text{trans } [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]$, $\text{trans } [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{Cl}]$,
 $\text{trans } [\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$, $\text{trans } [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$,
 $\text{cis } [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$

zwischen 200 und 700 $m\mu$, in wässrigen Lösungen, bei Zimmertemperatur aufgenommen.

In den Absorptionsspektren der Kobaltkomplexe findet man zwischen 200 und 700 $m\mu$ allgemein drei, ausnahmsweise ($[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{S}_2\text{O}_3]$) vier Banden.

Die Substitution der Ammoniakmoleküle mit Wassermolekülen, bzw. mit verschiedenen ein- und zweiwertigen Ionen verursacht Bandenverschiebungen, allgemein nach Rot, ausnahmsweise ($[\text{Co}(\text{CN})_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$) nach Violett.

Die Banden im Sichtbaren sind viel empfindlicher gegen Konstitutionseinflüsse als die zwei Banden im Ultraviolett.

Die Eigenabsorptionen der, in der Koordinationszone gebundenen Ionen erhöhen angenähert additiv die Gesamtextinktion der Komplexe.

Anleitend an die Theorie von Sidgwick (34) wurde eine wahrscheinliche Anordnung der koordinativen Bindungselektronen bei den untersuchten Komplexen gegeben. Mit Hilfe dieser Elektronenkonfigurationsmodellen wurde der Zusammenhang zwischen Lichtabsorption und Konstitution besprochen.

Die erwähnten drei Banden verdanken ihre Entstehung wahrscheinlich der Übergänge der in den drei (3d, 4s, 4p) Schalen gebundenen koordinativen Bindungselektronen. Die vierte, allgemein im Schumann-Ultraviolett liegende Bande entspricht dem Elektronenaffinitätsspektrum der 3d Elektronen von Kobaltionen.

Komplexe, bei denen in allen drei Schalen koordinative Bindungselektronen Platz nehmen, haben ein gleich strukturiertes (aus drei Banden bestehendes) Absorptionsspektrum. Die Banden wurden aber nach der Stärke der Bindung der Liganden nach Rot, bzw. nach Violett verschoben. Bei $[\text{Co}(\text{CN})_6]$, bei welchem nach der Modellanordnung an der 4p Schale keine koordinative Bindungselektronen Platz nehmen, fehlt die erste Bande im Sichtbaren.

Bei Komplexen, bei welchen an der 4p Schale verschiedene Bindungselektronen anwesend sind, sollte die Bande zusammengesetzt sein. Dies zeigt sich in der Breite, bsw. in dem Nebenmaximum der Banden der betreffenden Komplexe.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Irodalom.

1. G. Urbain és J. Shibata: Compt. rend. 157 (1913) 594.
2. J. Shibata: Journ. Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo, 37 (1915) 1.
3. R. Luther és A. Nikolopoulos: Z. phys. Chem. 82 (1913) 366.
4. J. Kranig: Ann. Chim. 11 (1929) 93.
5. R. Samuel: Z. Phys. 70 (1931) 43.
6. R. Samuel és munkatársai: Z. phys. Chem. (B) 22 (1933) 431.
7. R. Tsuchida: Bull. chem. Soc. Japan, 11 (1936) 732.
8. R. Tsuchida és S. Kashimoto: Bull. chem. Soc. Japan, 11 (1936) 785.
9. F. F. Martens és F. Grünbaum: Ann. Phys. 12 (1903) 939.
10. A készülék leírását lásd Zeiss jénai cégnek Mess 270. sz. ismeretkönyvében.
11. Á. v. Kiss és M. Gerendás: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Seged. 4 (1934—35) 272, 5 (1936—37) 153.
12. S. M. Jörgensen: Z. anorg. allg. Chem. 17 (1898) 455.
13. L. Vanino: Preparative Chemie, 2. kiadás, 1, kötet, Stuttgart (1921) 642.
14. A. Werner: Ber. dtsh. Chem. Ges. 40, (1907) 4106.
15. S. M. Jörgensen: Journ. Prakt. Chem. 23 (1881) 237.
16. A. Werner és H. Müller: Z. anorg. allg. Chem. 22 (1900) 107.
17. A. Werner: Z. anorg. allg. Chem. 16 (1896) 406.
18. Gmelin-Kraut: Handbuch anorg. Chem. 8. kiadás. Syst. No. 58 (1930) 200.
19. S. M. Jörgensen: Z. anorg. allg. Chem. 2 (1892) 283.
20. G. Vortmann: Ber. dtsh. Chem. Ges. 15 (1882) 1894.
21. a) R. P. Ray: Quart. Journ. Indian Chem. Soc. 4 (1927) 330.
- b) Gmelin-Kraut Handbuch anorg. Chem. 8. kiadás, Syst. No. 58.
22. Leipnik L.: Bölcsészeti doktori értekezés, Szeged, 1931.
23. E. Doehle mann és H. Fromhertz: Z. phys. Chem. (A) 172 (1934) 368.
24. A. B. Lamb és J. W. Marden: Journ. Amer. Chem. Soc. 33 (1911) 1875.
25. R. Schwarz és K. Tede: Ber. dtsh. Chem. Ges. 60 (1927) 63.
26. H. Brintzinger és H. Osswald: Z. anorg. allg. Chem. 221 (1934) 21.
27. J. Lifschitz és E. Rosenbohm: Z. wiss. Phot. 19 (1920) 200.
28. F. Weigert: Optische Methoden der Chemie Leipzig, Akad. Verlagsges. (1927) 205.
29. R. J. Colmar és F. W. Schwartz: Journ. Amer. Chem. Soc. 54 (1932) 3204.

30. Á. v. Kiss: Acta Chem. Min. Pyhs. Univ. Seged, 6 (1937) sajtó alatt.
31. R. Samuel: Trans. Farady Soc. 31 (1935) 423.
32. W. Kuhn és K. Bein: Z. phys. Chem. (B) 24 (1934) 360.
33. A. Mead: Trans. Farady Soc. 30 (1934) 1057.
34. N. V. Sidgvick: Jcurn. Chem. Soc. London 123 (1923) 416.
35. H. Lessheim, J. Meyer és R. Samuel: Z. anorg. allg. Chem. 165 (1927) 253.
-

INDEX TOM. VI. FASC. 1.

VI. kötet 1. füzetének tartalomjegyzéke:

	Pag.
<i>Fodor Gábor</i> : Arylecetsavak és spasmolytikus hatású isochinolin-származékok új synthesise.	1— 26
<i>Bugyi Balázs</i> : A sexualis hormonok elnyelési szinképéről.	27— 54
<i>S. v. Szentpétery</i> : Titanomagnetit-haltige Gesteine der Vaskapu-gegend vom Bükkgebirge in Ungarn.	55—100
<i>A. v. Kiss</i> : Zur Analyse der Extinktionskurven von Lösungen.	101—120
<i>Czeglédy Domokos</i> : Cobalti komplexek vizes oldatainak elnyelési szinképéről.	121—144

Az értekezések nyelvezetéért és tartalmáért a szerzők felelősek.

In Betreff des Inhaltes, der Übersetzung und der Schreibart der einzelnen Abhandlungen sind die Verfasser verantwortlich.

ELŐZŐ KÖTETEK TARTALOMJEGYZÉKE.

	Pengő
Tomus I. Fasc. 1: L. v. <i>Zombory</i> : Über die Bestimmung des Mercurio—Ions. E. A. <i>Kocsis</i> : Beiträge zur Kenntnis der Nickelamminkomplexe. S. v. <i>Szentpétery</i> : Gesteinstypen aus der Umgebung von Lillafüred (Tafel I.). v. E. <i>Lengyel</i> : Der genetische Zusammenhang zw. Graniten und Gneissen (Tafel II.). p. 1—58.	5—
Tomus I. Fasc. 2: A. v. <i>Kiss</i> und J. <i>Bossányi</i> : Über die Neutral-salzwirkung bei den Ionenreaktionen. v. E. <i>Lengyel</i> : 3.4.3'.4'.6'. — pentamethoxydiphenilmethan — 2 — carbonsäure Kristalle. S. v. <i>Szentpétery</i> : Eruptivserie im Savóstale bei Lillafüred (Tafel III.). v. E. <i>Lengyel</i> : Der Etnaausbruch im Jahre 1928 etc. (Tafel IV.). E. R. <i>Schmidt</i> : Die Eruptivgebiete bei Felsőpulya und Pálhegy (Tafel V.) T. <i>Széki</i> und Elisabeth <i>Lakos</i> : Synthese des 2.4.5. — Trimethoxyphenilalanins. p. 59—166.	6—
Tomus II. Fasc. 1: T. <i>Széki</i> : Studien in der Phtalidreihe. S. v. <i>Szentpétery</i> : Zur Petrologie des Lillafüreder Savósta-les (Tafel I.). R. <i>Uzonyi</i> : Zur Petrographiedes Börzsöny-er Gebirges. v. E. <i>Lengyel</i> : Berichtigung. p. 1—57.	5—
Tomus II. Fasc. 2: <i>Haraszi József</i> : Az asaronsav származékai. S. v. <i>Szentpétery</i> : Quarzporphyr des Bagoly-berges bei Lillafüred I. (Tafel II-III.). <i>Náray-Szabó István</i> : Szilikátok rendszere II. <i>Györffy István</i> : Magas-Tátra-i kaviccs-collectio. I ábrá-val. p. 58—264.	6—
Tomus II. Fasc. 3: <i>Kovács-Oskolás Margit</i> : Egy új diketonról, S. v. <i>Szentpétery</i> : Daten zur Physiographie der Mesoeptive einiger Hochgebirge. A. v. <i>Kiss</i> : Über die Katalyse bei den Ionenreaktionen. I. Über die Katalyse der Persulfat-Jodionenreaktion durch Kobaltkomplexe. <i>Sükösd József</i> : Phenolok-ból és acetontól előállított új vegyületekről és származékairól. p. 165—240.	5—

- Tomus III. Fasc. 1—2: *Iff. Vidacs Aladár*: Adatok a Kis-Fátra kőzet-
Kötet Füzet 1—2: tani ismeretéhez. (I. Tábla.) *Á. v. Kiss*:
Über den Einfluss von Nichtelektrolyten auf die Geschwindigkeit
von Ionenreaktionen. *vitéz E. Lengyel, I. Findly und T. Szelényi*:
Beiträge zur Petrographie der Hohen Tatra. (Tafel II.) *Á. v. Kiss*:
Über die Neutralsalzwirkung bei der Hydrolyse des Essigsäure-
anhydrids. *S. v. Szentpétery*: Physiographie und Genesis der
Diabasarten des Bükk-Ortásberges. (Tafel III-V.) p. 1—97. . . 6—
- Tomus III. Fasc. 3.: *A. v. Kiss und I. Bossányi*: Über den Mecha-
Kötet Füzet 3.: nismus der Monobromazetat- und Xantho-
genationenreaktion. *A. Vidacs*: Quartz des roches de la Petite-
Fátra. *E. Lengyel*: Die petrographischen Verhältnisse der Umge-
bung von Komlóská. (Taf. VII.) *S. v. Szentpétery*: Porphyritserie
ober Hámor im Bükkgebirge. (Tafel VIII—IX.) p. 99—181 . . . 5—
- Tomus IV. Fasc. 1—2: *Paul Fröhlich*: Das Temperaturoptimum
Kötet Füzet 1—2: phosphoreszierender Farbstofflösungen.
(Tafel I.) *S. v. Szentpétery*: Petrologische Verhältnisse des Fehérkö-
Berges. (Taf. II—V.) *A. v. Kiss und M. Geszner*: Über die Ur-
sachen der Farbenänderungen der Kobaltosalze in Neutralsalz-
lösungen. *E. A. Kocsis und L. Pollák*: Beiträge zur Fajans'schen
Titration. p. 1—155. 9—
- Tomus IV. Fasc. 3: *M. Szűcs*: Die petrographischen Verhältnisse
Kötet Füzet 3: von Dömös. (Taf. VI.) *S. v. Szentpétery*:
Alkaliplagiophyre aus dem Bükkgebirge. (Taf. VII—VIII.) *E.*
Lengyel: Die petrographischen Verhältnisse Tolcsa und Komlóská.
(Taf. IX.) *Katona Emil*: Neutrális sóknak egyszerű rézsók ab-
sorptios szinképére gyakorolt hatásáról. *E. A. Kocsis*: Beiträge
zur hydrolytischen Fällungsmassanalyse. *E. A. Kocsis*: Beiträge
zur Fajans'schen Massanalyse. *A. Úrmánczy*: Über den Mecha-
nismus der Dialyse. *V. Bruckner und E. Vinkler*: Über Asaron-
säureanhydrid. *Á. v. Kiss*: Über die Ursachen der Farben-
änderungen von Nickelsalzen in Neutralsalzlösungen. *Á. v. Kiss*
und *M. Gerendás*: Über die Feststellung der Absorptionsspek-
tren von gelösten Stoffen nach der photographischen Methode.
p. 156—295. 9—
- Tomus V. Fasc. 1—2: *S. v. Szentpétery*: Professor Dr. Julius von
Kötet Füzet 1—2: Szádeczky-Kardoss. 1860—1935. (Tafel I.).
Á. v. Kiss und I. Bossányi: Über den Mechanismus der mono-
brom-azetat- und Hydroxylionreaktion. *Á. v. Kiss und R. Kukai*:
Über den Mechanismus der Acetilpropionat- und Hydroxylion-
reaktion. *S. v. Szentpétery*: Stratovulkanischer Teil des Szent-
istvánberges im Bükkgebirge. (Tafel II-IV.) *Thury Géza*: Gázok
oldékonysága víz-nemelektrolit elegyekben. *E. A. Kocsis*: Beiträge
zur hydrolytischen Fällungsmassanalyse. p. 1—152 7—
- Tomus V. Fasc. 3: *Á. v. Kiss und M. Gerendás*: Zur phot. Aufnahme
Kötet Füzet 3: der Absorptionsspektren etc. *E. Lengyel*:
Die petrogr. Verh. ält. d. Gebietes zw. Komlóská—Ujhuta—
Makkoshotyka. *E. A. Kocsis und J. Kulcsár*: Beitr. z. Fajans'schen
Massanalyse. 2. *M. Szűcs*: Basalte von Kis-Sitke und Gérce.
Faragó K.: Az ólom és ezüst normalpotenciája. *Gyulai L.*: Hő-
mérséklet hatása cobalto- és nickelsók absorptiós szinképére.
p. 153—237. 4—